

Cilt / Volume: 9, Sayı / Issue: 3

Eylül / September, 2019

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

<http://dergipark.gov.tr/jist>



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, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract

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

Danışma Kurulu/ Advisory Board

Prof.Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol University, Agricultural, Bingol, Turkey
Prof.Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet University, İstanbul, Turkey
Prof.Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof.Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan
Prof.Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskisehir, Turkey
Prof.Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey
Doç.Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey
Dr.Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

Tasarım / Design

Doç.Dr. Bilal KESKİN
Arş.Gör. Barış EREN
Arş.Gör. Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

- Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Prof.Dr. Ferhat MURATOĞLU, Bahçe Bitkileri
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, 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
- Dr.Öğr.Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Bitki Koruma
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRAZ, Biyoloji
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni., K.Maraş, Türkiye
- Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Doç.Dr. Sefa ALTIKAT, Biyosistem,
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Doç.Dr. Handan UCUN ÖZEL, Çevre Mühendisliği
Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTIKAT, Çevre Mühendisliği
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr.Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elekt.Müh.
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elekt Müh.
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Doç.Dr. Ferdi AKMAN, Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İkrım ORAK, Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Dr.Öğr.Üyesi Abdulkerim KARABULUT, Fizik
Sinop Üniversitesi, Sinop, 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 Mehrzad MOHABBİ, İnşaat Mühendisliği
Bingöl Üniversitesi, Bingöl 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
- Doç.Dr. Mahir UZUN, Makine Mühendisliği
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh.
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç.Dr. Rıdvan ŞAHİN, Matematik
Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof.Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof.Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Müh.
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 İlknur MERİÇ, Su Ürünleri
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Burhan KARA, Tarla Bitkileri
Isparta Üniversitesi, Isparta, 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, Top. Bilimi ve Bitki Bes.
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Top. Bilimi ve Bitki Bes.
Iğdır Üniversitesi Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Sulhattin YAŞAR, Zootekni
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsa YILMAZ, Zootekni,
Iğdır Üniversitesi Iğdır, Türkiye

ULUSLARARASI EDİTÖRLER 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 Institutu, Azerbaijan
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

DİL EDİTÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

Okutman Didem ERDEL,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Uzm. Handan YILDIZ,
Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye
Uzm. Talha YILDIZ,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ
REFEREE LIST IN THIS NUMBER

Prof. Dr. Erhan CENGİZ, Fizik
Prof. Dr. İnanç ÖZGEN, Bitki Koruma
Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR, Kimya
Prof. Dr. Seyhun YURDUGÜL, Moleküler Biy. ve Gen.
Prof. Dr. Abdulkadir BAYIR, Su Ürünleri Mühendisliği
Prof. Dr. Ahmet BALKAYA, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Ali KAYGISIZ, Zootekni
Prof. Dr. Atila YANIKOĞLU, Biyoloji
Prof. Dr. Bülent DEDE, Kimya
Prof. Dr. Cansu Filiz İŞCEN, Kimya
Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN, Çevre Mühendisliği
Prof. Dr. Cüneyt AKI, Biyoloji
Prof. Dr. Çetin KARADEMİR, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Davut ALPTEKİN, Biyoloji
Prof. Dr. Ekrem KÖKSAL, Kimya
Prof. Dr. Ercan BURSAL, Kimya
Prof. Dr. Ercan CELİK, Matematik
Prof. Dr. Fatih Mehmet KANDEMİR, Kimya
Prof. Dr. Fatih ŞEN, Bahçe Bitkileri
Prof. Dr. Filiz ERTUNÇ, Bitki Koruma
Prof. Dr. Habibe TECİMER, Fizik
Prof. Dr. Hakan GEREN, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Halil YOLCU, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Hasan BALTAŞ, Fizik
Prof. Dr. Hasan YILMAZ, Peyzaj Mimarlığı
Prof. Dr. İbrahim DEMİR, Bahçe Bitkileri

Prof. Dr. İbrahim YÜCEDAĞ, Bilgisayar Mühendisliği
Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, Kimya
Prof. Dr. İlknur AKGÜN, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Latif Gürkan KAYA, Peyzaj Mimarlığı
Prof. Dr. Levent EFİL, Bitki Koruma
Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL, Matematik
Prof. Dr. Mehmet Demir KAYA, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM, Kimya
Prof. Dr. Mehmet Serhat Odabaş, Tarla Bitkileri
Prof. Dr. Metin BASARIR, Matematik
Prof. Dr. Mustafa GÜNAY, Makine Mühendisliği
Prof. Dr. Nebi BİLİR, Orman Mühendisliği
Prof. Dr. Neriman BEYHAN, Bahçe Bitkileri
Prof. Dr. Nihat TURSUN, Bitki Koruma
Prof. Dr. Nilsun DEMİR, Su Ürünleri Mühendisliği
Prof. Dr. Ömer Barış ÜZÜM, Kimya
Prof. Dr. Ömer TARAKÇI, Matematik
Prof. Dr. Ramazan CANHİLAL, Bitki Koruma
Prof. Dr. Recep AYDIN, Zootekni
Prof. Dr. Sadullah JARAROV, Matematik
Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ, Kimya
Prof. Dr. Sema EKİCİ, Kimya
Prof. Dr. Serdar BİLEN, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Prof. Dr. Sezgin AYAN, Orman Mühendisliği
Prof. Dr. Sibel TAN, Tarım Ekonomisi
Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL, Fizik

- Prof.Dr. Yusuf KUMLUTAŞ, Biyoloji
Prof.Dr. İbrahim ÇİFTÇİ, Makine Mühendisliği
Prof.Dr. Zeki ACAR, Tarla Bitkileri
Doç.Dr. Arzu GÖRMEZ, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Doç.Dr. Bahadır SAYINCI, Makine Mühendisliği
Doç.Dr. Candan AYKURT, Biyoloji
Doç.Dr. Deniz EROĞLU, Bahçe Bitkileri
Doç.Dr. Emilija NESOVIC, Matematik
Doç.Dr. Esra AYDOĞAN ÇİFCİ, Tarla Bitkileri
Doç.Dr. Esra İMAMOĞLU, Biyomühendislik
Doç.Dr. Fatih ÇOLDUR, Kimya
Doç.Dr. Fatih Mehmet ÖZKAL, İnşaat Mühendisliği
Doç.Dr. Fikri Serdar GÖKHAN, Elek. Elektronik Müh.
Doç.Dr. Halil GÖKÇE, Kimya
Doç.Dr. Hüseyin AVCI, Metalürji ve Malzeme Müh.
Doç.Dr. İsmail Can PAYLAN, Bitki Koruma
Doç.Dr. Kerim ÇİÇEK, Biyoloji
Doç.Dr. Mehtap ERŞAN, Kimya
Doç.Dr. Mustafa SAĞLAM, Top. Bilimi ve Bitki Besleme
Doç.Dr. Nil BAĞRIAÇIK, Biyoloji
Doç.Dr. Orhan GEZİCİ, Kimya
Doç.Dr. Osman ÇOPUR, Tarla Bitkileri
Doç.Dr. Özgür DEMİRCAN, Malzeme Bil. ve Müh.
Doç.Dr. Sedat YAYLA, Makine Mühendisliği
Doç.Dr. Tuğba TÜMER, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Doç.Dr. Uğur ÇAKILCIOĞLU, Biyoloji
Doç.Dr. Uğur ŞİMŞEK, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Doç.Dr. Yonca SEZER, Matematik
Doç.Dr. Zeynel DALKILIÇ, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet ÖĞÜT, Elektrik-Elektronik Müh.
Dr. Osama SHAREEF, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr. Öğr. Üyesi Abdussamat GÜZEL, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Fuat LULE, Tarımsal Yapılar ve Sulama
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim DEMİR, Bitki Koruma
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kenan GEÇER, Bahçe Bitkileri
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Şerife TOPKAYA, Bitki Koruma
Dr. Öğr. Üyesi Yahya TAŞGIN, Makine Mühendisliği
Dr. Öğr.Üyesi Fatih SEVGİ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Abdullah ÖZKARTAL, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Abdullah TUNÇ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Adil AYDIN, Top. Bilimi ve Bitki Besleme
Dr.Öğr.Üyesi Ali AYDOĞDU, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Arzu SEÇER, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Aynur ŞAHİN, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Ayşe YAZLIK, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Ayşenur YAZICI, Mol. Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Canan GÜLMEZ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Cüneyt TÜRKEŞ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Demet ALTINDAL, Tarla Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Erdal ÇAÇAN, Tarla Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Erdem IŞIK, Makine Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Erdem IŞIK, Makine Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Erdoğan ŞEN, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Erman ERDOĞAN, Elek.-Elektronik Müh.
Dr.Öğr.Üyesi Ersin GÜLSOY
Dr.Öğr.Üyesi Ezgi KAYA, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Haydar KILIÇ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi İbrahim DOLAK, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi İsmail Yasin SÜLÜ, Makine Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elek. Elektronik Müh.
Dr.Öğr.Üyesi Köksal KARADAŞ, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Enes ARSLAN, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Salih NAS, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Zahid MALASLI, Biyosistem Müh.
Dr.Öğr.Üyesi Melahat GÖKTAŞ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Mesut IŞIK, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Mesut KARABACAK, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa Ali DOKUYUCU, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa TERİN, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa USTA, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Omer Faruk KARATAŞ
Dr.Öğr.Üyesi Selçuk DEMİREZEN, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Soner ÖZEN, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Süleyman ŞENYURT, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Şakir ECE, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Şenol BAYRAKTAR, Makine Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Tuba BAYRAM, Çevre Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Tuğba BAYRAKTUTAN, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Türkay KOTAN, İnşaat Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Yağmur ÜNVER, Mol. Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Zakir ÇALDIRAN, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Zeki YALÇINKAYA, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Zeynep GÜL, Tarla Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Zülküf BALALAN, Makine Mühendisliği
Öğr.Gör.Dr. Yeliz DEMİR, Kimya
Öğr.Gör.Dr. İsa BAŞKÖSE, Biyoloji
Arş.Gör.Dr. Yakup YAPAR, Biyoloji
Arş.Gr. Dr. Ali Rıza ONGUN, Top. Bilimi ve Bitki Bes.
Arş.Gör.Dr. Faruk KARAHAN, Biyoloji

Iğdır 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 en az 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 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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bitki Koruma / Plant Protection

Yozgat İli Çerezlik Kabak (Cucurbita pepo L.) Ekim Alanlarında Görülen Virüslerin Belirlenmesi
Detection of Viruses on Edible Seed Squash (Cucurbita pepo L.) in Yozgat Province, Turkey
Serkan YEŞİL 1212

Yonca Hortumlu Böceği, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae)'nın Bazı Biyolojik Özellikleri
Some Biological Aspects of Alfalfa weevil, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae)
Celalettin GÖZÜAÇIK, Abdullah İREÇ 1220

Origanum syriacum L. ve *Origanum majorana* L.'dan Elde Edilen Hidrosollerin Bazı Yabancı Ot Tohumlarına Biyoherbisidal Potansiyellerinin Belirlenmesi
Determination of Bio-Herbicidal Potential of Hydrosols of *Origanum syriacum* L. and *Origanum majorana* L. on Some Weed Seeds
Figen EFİL, İlhan ÜREMİŞ 1226

Biyoloji / Biology

Defne (*Laurus nobilis* L.) ve Zahter (*Thymbra spicata* L.) Uçucu Yağlarının Farklı Konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) Üzerine Fumigant Etkilerinin Araştırılması
Investigation of Fumigant Effects of Laurel (*Laurus nobilis* L.) and Zahter (*Thymbra spicata* L.) Essential Oils in Different Concentrations on *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) and *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae)
Mehmet Ali KIRPIK, Pınar AKSU KILIÇLE, Yağmur YILDIZ ASKER 1234

Türkiye Sürüngen Faunasının Endemizm Durumu
Endemism Status in the Reptile Fauna of Turkey
Çetin ILGAZ 1243

Kutanöz Leishmaniasisin Gelecek Projeksiyonunu Ekolojik Niş Modelleme Kullanarak Belirleme: Diyarbakır İli Örneği
Determination of the Future Projection of Cutaneous Leishmaniasis Using Ecological Niche Modeling: Diyarbakır Province
Ozan ARTUN, Hakan KAVUR 1253

In Vivo Hepato-Nephroprotective Role of *Nigella sativa* Seed Extract Against Lead Nitrate [Pb(NO₃)₂] Induced Toxicity in Albino Mice
Kürşad YAPAR, Kültiğın ÇAVUŞOĞLU, Emine YALÇIN, Ali ACAR, Baran SEVEN 1262

Hünnap (*Ziziphus jujuba* Mill.) Meyvesi: Geçmişten Günümüze Tıbbi Önemi
Jujuba (*Ziziphus jujuba* Mill.) Fruit: Medical Importance from Past to Present
Yasemin KEMEÇ HÜRKAN 1271

Convolvulus aucheri'nin In vitro Antioksidan Özelliği ve LPS-aktif NSCLC Hücrelerinde NO Engelleyici Potansiyeli
In Vitro Antioxidant Property of *Convolvulus aucheri* and Its NO Inhibitory Potential in LPS-activated NSCLC Cells
Cennet ÖZAY 1282

Ayvalık (Balıkesir/Turkey) Dune Plant Diversity, Threatening Factors and Solution Proposals
Fatih SATIL, Gülendam TÜMEN, Selami SELVİ 1289

Türkiye Florasındaki C2 Karesi İçin Yeni Kare Kayıtları
New Floristic Records for C2 Square in the Flora of Turkey
Kenan AKBAŞ, Hediye AKTAŞ AYTEPE, Ömer VAROL 1299

Krom'un *Deinococcus radiodurans* ve Rekombinantlarına Etkisi
The Effect of Chrome on *Deinococcus radiodurans* and Recombinants
Elif ÖZBEY, Dilek ASMA 1305

Investigation of Antioxidant and In Vitro Wound Healing Activity of Fulvic Acid
Özlem Sultan ASLANTÜRK, Tülay AŞKIN ÇELİK, Yusuf Mert SÖNMEZ 1316

Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering

Iğdır İli Kayısı Yetiştiriciliğinde Enerji Kullanımı
Use of Energy in Apricot Agriculture in Iğdır Province
Sefa ALTİKAT, Şeyda TEMİZ

1327

The Response of CO₂ Flux to Soil Warming, Manure Application and Soil Salinity
Sefa ALTİKAT, Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM, Aysun ALTİKAT

1334

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

Bor Çözeltilerinden Kimyasal Çöktürmeyle Bor Giderimi
Removal Of Boron From Boron Solutions By Chemical Precipitation
Veysel SELİMOĞLU, Recep BONCUKCUOĞLU

1343

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

Yüksek Sıcaklıkta Gaz Algılaması ve IR Kaynakları İçin Dayanıklı Microhotplate Dizaynı
Reliable Microhotplate Design for High temperature Gas Sensing and IR Source
Hasan GÖKTAŞ

1351

Fizik / Physics

Al/CdZnO/p-Si (MIS) Yapısının Voltaja Bağlı Arayüzey Durumlarının ve Bu Durumların Gevşeme Sürelerinin Admitans Metodu İle İncelenmesi
Investigation of the Voltage Dependent Surface States and Their Relaxation Time of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) Structure Via Admittance Method
Esra ERBİLEN TANRIKULU

1359

Tiyosemikarbazon ve Rodanın Türevlerinin Katalizörsüz Sentezi ve Onların Schottky Diyot Uygulamaları
Catalyst-Free Synthesis of Thiosemicarbazone and Rhodanine derivatives and Their Schottky Diode Applications
Sinan BAYINDIR, Mehmet Akif ŞAHİNKAYA, İkrım ORAK

1367

Radyo Frekans Magnetron Sıçratma Tekniği ile Altın/Paladyum (Au/Pd) Bimetalik İnce Film Biriktirme
Gold/palladium (Au/Pd) Bimetallic Thin Film Deposition by Radio Frequency Magnetron Sputtering Technique
Volkan ŞENAY

1377

Yb/p-Si Schottky Diyotlarının Elektriksel Karakteristiklerinin İncelenmesi
Investigation of Electrical Characteristics of Yb/p-Si Schottky Diodes
Havva Elif LAPA, Ali KÖKCE, Ahmet Faruk ÖZDEMİR

1385

Artvin İlinde Yetişen Bazı Tarım Ürünlerinde Radyoaktivite Seviyelerinin Belirlenmesi
Determination of Radioactivity Levels in Some Agricultural Products in Artvin Province
Yaşar KOBYA, Cafer Mert YEŞİLKANAT

1395

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Hasat Sonrası İşlemlerin Palaz Fındık Çeşidinin Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi
Effect of Post-Harvest Processing on Chemical Properties of Palaz (cv) Hazelnut
Ali TURAN, Ali İSLAM

1407

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

Farklı Donatı Oranlarına Sahip Düzenli Kare Boşluklu Betonarme Kirişlerin Eğilme Davranışları
Flexural Behavior of Reinforced Concrete Beams with Regular Square Web Openings and Different Longitudinal Reinforcement Ratio
İlker KALKAN, Ebru KAHRAMAN, Boğaçhan BAŞARAN

1417

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

- (1E,1'E)-N,N'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) ve (1E,1'E)-N,N'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) Schiff Baz Ligantlarının Deneysel ve Teorik Karakterizasyonu
Experimental and Theoretical Analysis of (1E,1'E)-N,N'-(hexane-1,6-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) and (1E,1'E)-N,N'-(octane-1,8-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) Schiff Base Ligands
Gühergül ULUÇAM, Büşra YENTÜRK 1431
- Morin'in Karbonik Anhidraz, Asetilkolinesteraz ve α -glikozidaz Enzimleri Üzerindeki İnhibisyon Etkileri
Inhibition Effects of Morin on Carbonic Anhydrase, Acetylcholinesterase and α -glycosidase Enzymes
Cüneyt ÇAĞLAYAN 1443
- Lipoksigenaz Enziminin Sığır Karaciğerinden Kısmi Saflaştırılması, Karakterizasyonu, Salisilik Asitin ve Bazı Flavonların Enzim Üzerine Etkileri
Partial Purification and Characterization of Lipoxygenase Enzyme From Bovine Liver, Effects of Salicylic Acid and Some Flavons on the Enzyme
Arzu ÖZTÜRK KESEBİR, Deryanur KILIÇ, Ömer İrfan KÜFREYİOĞLU 1452
- Karpuzun (*Citrullus Lanatus*) Dış ve İç Kabuğundaki Antioksidanların Koruyucu Etkisi
Effect of Antioxidants as Preservatives in the Outer and Inner Shells of Watermelon (*Citrullus Lanatus*)
Mesut IŞIK 1460
- Hypericum Triquetrifolium Turra* Bitkisinden Gümüş Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Etkinliğinin İncelenmesi
Investigation of Antimicrobial Activity and Characterization, Synthesis of Silver Nanoparticles from *Hypericum triquetrifolium Turra* Plant
Adil UMAZ, Adil KOÇ, Mehmet Fırat BARAN, Cumali KESKİN, Mehmet Nuri ATALAR 1467
- Metakrilamid Esaslı Polimerik Hidrojellerin Denge Şişme Çalışmaları
Synthesis and Characterization of Methacrylamide Based Hydrogels
Semiha KUNDAKCI 1476
- Investigation of Dissolution Kinetics of Tincal Mineral in Ammonium Acetate Solution in High Solid / Liquid Ratios
Mehmet Salih NAS, Adnan YILDIZ 1486
- Bazı Bitki Türlerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile Eser Element Analizi
Trace Element Analysis in Some Plants Species by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)
İsmail YENER 1492
- Rat Eritrosit G6PD Enzimi İnhibitörleri Olarak Tiyokarbazin Tabanlı Aza Yilidlerin Sentezlenmesi
The Synthesis of Thiosemicarbazone-Based Aza-Ylides as Inhibitors of Rat Erythrocyte Glucose 6-Phosphate Dehydrogenase Enzyme
Yusuf TEMEL, Sinan BAYINDIR 1503
- Fotodinamik Terapi İçin OktadodesiloksiSilicon(IV) Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi ve Fotofizikokimyasal Özellikleri
Synthesis and Photophysical Properties of Octadecyloxy Silicon(IV) Phthalocyanine for Photodynamic Therapy
Ömer GÜNGÖR, Hatice ULUŞAN, Zafer YAZICIGİL 1513
- 2,6- Kinolindiol Bileşiğinin Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi
Determination of Antioxidant Capacity of 2,6-Quinolinediol
Fevzi TOPAL 1520
- Antihipertansif İlaç Atenolole Seçici Potansiyometrik Mikrosensör
Antihypertensive Drug Atenolol Selective Potentiometric Microsensor
Murat YOLCU, Nihal YARDIM ÇELİK 1528
- Evaluation of Color and COD Removal by Fenton and Photo-Fenton Processes from Industrial Paper Wastewater
Şefika KAYA, Yeliz AŞÇI 1539

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

- Silisyum Karbür İle Güçlendirilmiş Kompozit Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin Araştırılması
Investigation of the Production and Mechanical Properties of Silicon Carbide-Reinforced Composites
Ahmet YÖNETKEN 1551
- Türkiye’de Kentleşmenin Enerji Tüketimi ve Karbon Salınımı Üzerine Etkisi
The Impact of Urbanization On Energy Consumption and Carbon Emissions in Turkey
Gökhan KAHRAMAN 1559
- Van İli Trafik Kaynaklı Hava Kirlenmelerinin Emisyon Envanteri
Emission Inventory of Air Pollution Based on Traffic in Van Province
Ahmet YAKIN, Rasim BEHÇET 1567
- CFRP/Al İstifli Delmede Matkap Uç Açısının İtme Kuvveti (F_z) ve Takım Aşınması Üzerine Etkilerinin Araştırılması
Investigation of the Effects of Drill Point Angle on Thrust Force (F_z) and Tool Wear in CFRP/Al Stacked Drilling
Erman AYDIN 1574
- Stereolitografi ile 3B Basılabilir Nanokil Takviyeli Polimer Yapıların Mekanik Karakterizasyonu
Mechanical Characterization of 3D Printable Nanoclay Reinforced Polymer Structures by Stereolithography
Mehmet Fahri SARAÇ, Merve MERT, İremnur BÜLBÜL, İsmail AKTİTİZ, Berrin SAYGI YALÇIN, Remzi VAROL 1584

Matematik / Mathematics

- $H_1 = L_2(0, \pi; H)$ Uzayında İki Terimli Diferansiyel Operatörün Düzenli İzi
The Regularized Trace of Two Terms Differential Operator in the Space $H_1 = L_2(0, \pi; H)$
Özlem BAKŞI 1594
- $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$ Toplanabilme Metodu ile İlgili Mutlak Toplanabilme Çarpanları
Absolute Summability Factors Related to the Summability Method $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$
Fadime GÖKÇE 1606
- Kuaterniyon Bakış Açısı ile Doğru ve Hiperdüzlem Boyunca Yansımalar
Reflections with Respect to Line and Hyperplane from Quaternionic Point of View
Melek ERDOĞDU 1612
- İteratif Yaklaşım Altında Bir Fonksiyonel-İntegral Denklem Sınıfının Çözümünün İncelenmesi
Examination of the Solution of A Class of Functional-Integral Equation Under Iterative Approach
Yunus ATALAN 1622
- Kesirli Fitzhugh-Nagumo Denklemine Yeni Tam Çözümleri
New Exact Solutions of Fractional Fitzhugh-Nagumo Equation
Orkun TASBOZAN, Ali KURT 1633
- Değiştirilmiş Pell ve Pell Lucas Dizilerinin Özellikleri
The Properties of the Altered Pell and Pell Lucas Sequences
Fikri KÖKEN 1646

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

- SH-SY5Y Nöroblastom Hücrelerinde Beta-karoten, Alfa-tokoferol ve Askorbik asidin Antikanser Etkilerinin Araştırılması
Studies of Anticancer Activity of Beta-carotene, Alpha-tocopherol and Ascorbic acid in SH-SY5Y Neuroblastoma Cells
Ekrem DARENDELİOĞLU 1657
- Aspergillus sclerotiorum*’dan Elde Edilen Biyoaktif Bileşiklerin Antimikrobiyal ve Antibiyofilm Aktivitelerinin Değerlendirilmesi
The Evaluation of Antimicrobial and Antibiofilm Activity of Bioactive Compounds Obtained from *Aspergillus Sclerotiorum*
Ayşe USTUN, Ayşenur YAZICI, Nurcan ALBAYRAK İSKENDER, Serkan ORTUCU 1666
- Yerli Alfa-Amilaz Enzimi Üretimi İçin Yerli Fungus İzolasyonu, Makroskobik, Mikroskobik Tanımlaması, DNA Dizi Analizi ve Biyoinformatik Değerlendirmeler
Isolation, Macroscopic, Microscopic Identification, DNA Sequencing and Bioinformatic Assessments of Native Fungi for the Production of Native Alpha-Amylase Enzyme
Arzu ÜNAL, Semra MALKOÇ, İjlal OCAK, Safiye Elif KORCAN 1674

Orman Mühendisliği / Forestry Engineering

Radikula ve Yerinde Kök Kesimi Uygulamalarının Siirt-Pervari Orijinli Ceviz Fidanlarında (*Juglas regia*) Bazı Fidan Kalite Özelliklerine Etkisi
Effects of Radicle Pruning and Under Cutting on Seedling Quality Characteristics of Walnut (*Juglans regia*) Seedlings Collected From Siirt-Pervari
Fatih TONGUÇ, Mehmet AYDIN

1683

Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture

Peyzaj Mimarlığı Bölümü Öğrencilerinin Dış Mekan Rekreasyon Eğilimleri: Akdeniz Üniversitesi Örneği
Outdoor Recreation Tendencies of Landscape Architecture Students: Case of Akdeniz University
Sibel MANSUROĞLU, Veysel DAĞ

1692

Su Ürünleri / Fisheries

Kalitatif Olarak Buzul Göllerin Fitoplanktonunun Araştırılması (Tortum, Erzurum)
Qualitative Investigation of Phytoplankton of Glacial Lakes (Tortum/Erzurum)
Özden FAKIOĞLU, Harun ARSLAN, Mine KÖKTÜRK

1704

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

Mısır Üretiminde Girdi İsrafında Etkili Olan Faktörler: Kahramanmaraş İli Örneği
Factors Affecting Input Wastage in Maize Production: The Case of Kahramanmaraş Province
Emine İKİKAT TÜMER, Yeşim AYTÖP, Özlem KUŞÇU

1710

Fındık Üreticilerinin Tarım Sigortasına Olan Yaklaşımları ve Geleceğe Yönelik Tutumlarının Belirlenmesi: Düzce İli Örneği
Approaches of Hazelnut Producers to Agricultural Insurance and Determination of Attitudes Towards Future: The Case of Duzce Province
Harun KABAOĞLU, Avni BİRİNCİ

1719

Tarımsal Yapılar ve Sulama / Agricultural Structures and Irrigation

Farklı Sodyum Adsorbsiyon Oranı Değerlerine Sahip Sulama Sularının Bazı Toprak Özelliklerine Etkisi
Effects Of Irrigation Water With Different Sodium Adsorption Ratio Values On Some Soil Properties
Kadir Ersin TEMİZEL, Sedat TOK

1729

Tarla Bitkileri / Field Crops

The Effects of Salicylic Acid on The Growth and Some Physiological Properties of Bread Wheat Varieties Under Drought Stress
Yusuf ÖZTÜRKÇİ, Diğdem ARPALI

1737

Iğdır Sulu Koşullarında Bazı Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin Adaptasyon Kabiliyetlerinin Belirlenmesi
The Investigation of Adaptation Capabilities of Some Sunflower Genotypes in Iğdır Irrigated Conditions
Fırat SEFAOĞLU

1747

Pamukta Humik Asidin Farklı Uygulama Yöntemlerinin Toprağın Besin Maddesi İçeriğine Etkisi
The Effect of Different Application Methods of Humic Acid on Soil Nutrients Content in Cotton
Mehmet TARHAN, Emine KARADEMİR

1754

Türkiye'de Tohumculuk Sektörünün Mevcut Durumu, Sorunlar ve Öneriler
Current Situation of the Seed Sector in Turkey, the Problems and Suggestions
Baran ARAS

1763

Çayır ve Meralarda Yetişen Bazı Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkilerinin Besleme Değerlerinin Belirlenmesi
Determination of Nutritive Value of Some Forage Legume and Grass Species Growing in Meadows and Pastures
Mustafa TAN, Sedat SEVEROĞLU, Abdullah YAZICI

1776

Farklı Dozlarda Uygulanan Azot ve Fosforlu Gübrelemenin Kinoaın Ot Verimi ve Kalitesine Etkisi
The Effect of Different Nitrogen and Phosphorus Doses on Hay Yield and Quality of Quinoa
Süleyman TEMEL, Neslişah ŞURGUN

1785

Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition

Farklı Toprak Yönetiminin Toprağın Bazı Fiziksel Özelliklerine Etkisi
The Effect of Different Soil Management on Some Physical Properties of Soil
Zülküf GÜNDÜZ, Kenan BARİK

1797

Zootekni / Animal Science

Zavot İneklerde Laktasyon Eğrisi Özelliklerine Bazı Çevresel Faktörlerin Etkisi
The Effect of Some Environmental Factors on Lactation Curve Traits in Zavot Cows
Sadrettin YÜKSEL

1808

Detection of Viruses on Edible Seed Squash (*Cucurbita pepo* L.) in Yozgat Province, Turkey

Serkan YEŞİL^{1*}

ABSTRACT: Cucurbits (Cucurbitaceae family) consist of 119 genera and 825 species and are cultivated worldwide, especially in tropical and subtropical regions. In the world, squash (*Cucurbita pepo* L.), watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb) Matsum&Nakai), cucumber (*Cucumis sativus* L.), and melon (*C. melo* L.) are the most cultivated cucurbit species as vegetable crops. Squash is grown for fresh consuming, as well as its seeds are used like a snack in Turkey. Viruses are one of the most destructive pathogen groups on squash which is grown for seeds in Yozgat province. In this study, it was aimed to determine the virus infections in economically important squash planting fields in the province. Totally 140 plant samples which show widespread virus symptoms such as mottling, shoe-string, mosaic, stunting, curling, vine decline, distortion, and blistering were collected from plants in 2017. In this study, DAS-ELISA method is used for identifying the virus infections on the plant samples. According to the results of the DAS-ELISA 84.28 % of plant samples were infected with *Cucumber mosaic cucumovirus* (CMV), *Watermelon mosaic potyvirus* (WMV), *Papaya ring spot potyvirus*-watermelon strain (PRSV-W), *Zucchini yellow mosaic potyvirus* (ZYMV), and *Squash mosaic comovirus* (SqMV). The prevalent virus was WMV with the ratio of 57.85 %. It was followed by ZYMV which was detected on the samples at the ratio of 53.57 %. Besides, double and multiple virus infections were determined commonly in the samples. Especially, ZYMV+WMV mixed infections were common. The infection of *Cucumber green mottle mosaic tobamovirus* (CGMMV) wasn't determined in the survey area.

Keywords: Yozgat, DAS-ELISA, Edible seed squash, WMV, ZYMV.

Yozgat İli Çerezlik Kabak (*Cucurbita pepo* L.) Ekim Alanlarında Görülen Virüslerin Belirlenmesi

ÖZET: Kabakgiller (Cucurbitaceae familyası), öncelikle tropik ve subtropikal bölgelerde dağılmış 119 cins ve 825 tür içerir. Kavun (*Cucumis melo* L.), salatalık (*C. sativus* L.), kabak (*Cucurbita pepo* L.) ve karpuz (*Citrullus lanatus* (Thunb) Matsum. & Nakai) gibi kabakgil türleri dünya çapında en fazla yetiştirilen ve önemli sebze bitkileridir. Kabak çekirdekleri, Türkiye gibi bazı Akdeniz ülkelerinde ve Almanya, Macaristan, Avusturya ve Çin'de çerez olarak kullanılmaktadır. Yozgat ili çerezlik kabak ekim alanlarında yetiştirilen çerezlik kabaklarda (*Cucurbita pepo* L.) özellikle viral hastalıklar yıkıcı olmaktadır. Bu çalışmada, Yozgat çerezlik kabak ekim alanlarında sorun olan viral hastalıkların belirlenmesi amaçlanmıştır. 2017 yılında yapılan arazi çalışmalarında, mozaik, kıvrıkcıklaşma, beneklenme, iplik yapraklılık, bodurluk, yaprak ve meyvelerde şekil bozukluğu belirtileri gösteren bitkilerden toplam olarak 140 adet örnek toplanmıştır. Bu örneklerdeki virüsler, DAS-ELISA yöntemi ile belirlenmiştir. DAS-ELISA sonuçlarına göre; toplanan bitki örneklerinin %84.28'inin Zucchini Sarı Mozaik Virüsü (ZYMV), Karpuz Mozaik Virüsü (WMV), Hıyar Mozaik Virüsü (CMV), Papaya Halkalı Leke Virüsü-karpuz straini (PRSV-W) ve Kabak Mozaik Virüsü (SqMV) ile bulaşık olduğu saptanmıştır. WMV, çalışmanın gerçekleştirildiği üretim alanlarında %57.85 yaygınlık oranı ile en yaygın virüs olarak saptanmıştır. Bu virüsü ZYMV (53.57%) takip etmiştir. Aynı zamanda, kabak örneklerinde karışık enfeksiyonlar da oldukça yaygın olarak gözlenmiştir. Özellikle, ZYMV+WMV karışık enfeksiyonları bunların arasında en yaygın olarak saptanmıştır. Laboratuar çalışmaları sonucunda, üretim alanlarından toplanan bitki örneklerinde Hıyar Yeşil Beneklilik Mozaik Virüsü (CGMMV)'ne rastlanmamıştır.

Keywords: Yozgat, DAS-ELISA, Çerezlik kabak, WMV, ZYMV

¹ Serkan Yeşil (Orcid ID: 0000-0001-5033-0452), Selcuk University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Konya, Turkey.

*Corresponding author: Serkan YEŞİL, e-mail: serkanyesil@selcuk.edu.tr

INTRODUCTION

Squash is grown for fresh consuming; also its seeds are consumed as a snack in Turkey like in Germany, some Mediterranean countries, Austria, China, and Hungary. Squash seeds are one of the most nutritionally rich vegetable by-products out there, having a high content of unsaturated fat, protein, beta carotene, vitamin C, vitamin B1, fiber, iron, calcium, and potassium. These seeds were originally a main food for countries like China, United States, India, and Mexico and recently whole world has realized to the health benefits of these seeds. Although edible seed squash has been grown in Turkey for many years, there has been a rapid increase in the production area and quantity since 2004. As a result, in the year of 2017, edible seed squash production has reached 41.326 tons in about 65.000 ha. production area (TUIK, 2018). For squash growing, one of the most important problems is virus diseases. It's hard to estimates or calculates amount of yield losses in crops due to virus diseases. To the different calculations, 3-5% of overall cultivated vegetable crops are lost because of virus diseases, but the decreasing on the yield can be sometimes very high, where pest control is inadequate, particularly in developing countries (Caciagli, 2010). Viruses can cause important economic losses in the world for cucurbit growing. Indeed, on cucurbits, more than 39 different species have been determined as pathogen (Provvidenti, 1996; Lecoq, 2003). These pathogens cause complex and dynamically varying problems (Nameth et al., 1986). Edible seed squash is one of the most common vegetables grown in Yozgat province of Turkey. It occupied 900 ha in Yozgat in 2016, with a production of 76 tons (Anonymous, 2018). In previous reports, WMV, ZYMV, CMV, SqMV, PRSV-W, *Cucurbit aphid borne yellows polerovirus* (CABYV), *Cucumber vein yellowing ipomovirus* (CVYV), *Tomato ring*

spot nepovirus (TRSV), *Melon mosaic virus* (MMV), and *Tomato black ring nepovirus* (TBRV) were determined on cucurbits from different parts of Turkey (Kurcman, 1977; Davis and Yilmaz, 1984; Nogay and Yorgancı, 1984; Erdiller and Ertunc, 1988; Yilmaz et al., 1991; Yilmaz et al., 1992; Fidan, 1995; Gümüs et al., 2001; Caglar et al., 2004).

ZYMV, WMV, and PRSV-W are typical members of *Potyvirus* genus (Potyviridae), so they have flexuous filamentous particles, and single stranded positive sense RNA genome. *Potyvirus*es can be transmitted efficiently by mechanical inoculation and vector aphid species. ZYMV can be transmitted with seed to a low level, while PRSV-W and WMV are not transmitted with seeds (Lisa and Lecoq 1984, Purcifull et al. 1984a, Purcifull et al. 1984b). CMV is a polyhedral shaped virus that is member of the genus *Cucumovirus* in the Bromoviridae family and has a three-part genome consisting of ssRNA with positive polarity. This virus can be transmitted by seeds of some hosts, aphids and mechanically (Francki et al. 1979). SqMV, which has a positive sense ssRNA genome, belongs to the genus *Comovirus* (Secoviridae). The particle of the virus is hexagonal formed of isometric subunits and can be transmitted by insect vectors, seed and mechanically (Campbell 1971). CGMMV is a member of the *Tobamovirus* genus in the Virgaviridae family and is an important viral pathogen of cucurbit crops worldwide. The virus has rod shaped particles and single stranded positive sense RNA genome. CGMMV can be transmitted by foliage contact, handling of plants during cultivation, soil contamination, or through cucurbit seeds; no biological vector is known. (Dombrovsky et al. 2017).

In this study, one year of surveys were carried out to determine the incidence and distribution of viruses (CGMMV, CMV, PRSV-

W, SqMV, WMV, ZYMV) infecting edible seed squash crops grown in Yozgat province.

MATERIAL AND METHODS

Collecting of Virus Infected Squash Leaves

Surveys were conducted by collecting symptomatic squash leaf samples from main squash growing fields in 5 different districts (Center, Şefaati, Yenifakılı, Sorgun, and Yerköy) of Yozgat province from July to September in 2017 (Table 1). In order to samples to represent Yozgat province, more than % 1 of total edible seed squash growing areas (517da) of the province were surveyed. For this purpose, 28 edible seed squash fields were surveyed in the province. In these studies, the number of collected samples from each field was determined according to the surface area of the field. So that, at least 5 samples were collected from the fields which have up to 50 da and 8 samples were collected from the fields which have more than 50 da growing areas. The samples were collected from plants which showing virus-like symptoms as blistering-distortion, mottling, vein clearing, mosaic, yellowing, shoe-string, or stunting and fruit discoloration and deformation. Five different leaves from each plant showing symptoms of virus diseases were taken as a sample. The samples were tested to determine for the infections of CMV, ZYMV, WMV, SqMV, CGMMV and PRSV-W. They were put in paper sacks, and kept in a deep-freezer (-20°C) until test.

Testing of Samples by Serologically

In order to the virus infections (CGMMV, PRSV-W, CMV, SqMV, WMV, and ZYMV) on the squash leaf samples, DAS-ELISA (Double-Antibody Sandwich Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) test method was used (Clark and Adams, 1977). The antibodies were provided from commercial companies and used with respect to the instructions of them. Before the homogenization of the leaf samples, microplates were coated with virus IgG that were diluted in carbonate buffer (pH 9.6), and incubated for 4 h at 37°C. The squash leaf samples were grinded in a mortar with the addition of the sample extraction phosphate buffer solution at a ratio of 1:10 (PBS, pH 7.4). After washing the microplates with washing buffer (PBST) thrice, the extracted samples were added to wells and incubated overnight in a refrigerator (+4°C). Alkaline phosphatase (APP) conjugated antibody diluted in conjugate buffer (pH 7.4) was added after washing the plates, and incubated for 4 h at 37°C. Substrate buffer (pH 9.8) with *Para*-nitrophenylphosphate (*P*-NPP) was added to each well and then, incubated for 30 to 90 min. at dark and room temperature. Absorbance values were determined at 405 nm by Anthos 2010 Microplate Reader (Biochrom Ltd., Cambridge, UK). Test was assessed as positive when the average absorbance value of tested sample was bigger than two times of healthy (uninfected) control (Abou-Jawdah et al., 2000; Yesil and Ertunc, 2012).

Table 1. Surveyed districts and number of collected plant samples

Districts	Number of collected samples	Number of surveyed fields	Total areas of the fields (da)
Yozgat (Center district)	35	7	95
Şefaati	50	10	282
Yenifakılı	20	4	70
Sorgun	20	4	43
Yerköy	15	3	27
Total	140	28	517

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, totally 140 edible seed squash leaf samples were tested by DAS-ELISA. The incidences of the different viruses which infect squash are given in Tables 2 and 3. They clearly showed that WMV and ZYMV are the most common squash viruses in the survey area. According to the results of the DAS-ELISA 84.28 % of plant samples were infected with ZYMV, WMV, CMV, PRSV-W and SqMV (Fig.1). WMV was the most common virus in the research area with the ratio of 57.85 %. ZYMV was the second important virus disease in the survey area; it was detected on the samples at the ratio of 53.57 %. They are followed by CMV, SqMV and PRSV-W, 5.71, 5.71 and 2.85 % in all tested samples, respectively. None of the tested samples was given positive reaction to CGMMV (Table 2). On 50 of all the samples were determined double virus infections. Mixed infections of WMV +

ZYMV were the most frequently detected ones in the samples with the ratio 27.85 % (Table 3). Double infections with ZYMV + CMV, SqMV+WMV, PRSV-W+WMV, PRSV-W+ZYMV and CMV+WMV and were detected as 2.14, 2.14, 1.42, 1.42 and 0.71 %, respectively. Triple infections involving two combinations with ZYMV, WMV, CMV and SqMV were found in only four samples. While, two of them were infected by ZYMV+WMV+SqMV, the other two were infected by ZYMV+WMV+CMV. Among the surveyed districts, the highest incidences of the viruses were detected in Yozgat-Center with the ratio of 88.57%. WMV was the most commonly detected in samples from Yerköy (80%), Sorgun (60%) and Şefaati (60%). As for ZYMV, CMV, and SqMV were frequently detected in samples from Yerköy (73.33%), Yenifakılı (10%), and Yenifakılı (10%), respectively.

Table 2. According to DAS-ELISA tests results, the number of single virus infections

District	No. Tested	Healty	CMV	SqMV	WMV	PRSV-W	ZYMV	CGMMV
Yozgat (Center)	35	4	1	2	8	0	10	0
Şefaati	50	8	0	0	12	0	10	0
Yenifakılı	20	3	1	1	5	0	4	0
Sorgun	20	5	0	0	6	0	2	0
Yerköy	15	2	0	0	1	0	1	0
Total	140	22	2	3	32	0	27	0

Table 3. According to DAS-ELISA tests results, the number of double and multiple virus infections

District	Double virus infections						Triple virus infections
	ZYMV+ WMV	CMV+ WMV	CMV+ ZYMV	PRSV-W +WMV	PRSV-W +ZYMV	SqMV+ WMV	
Yozgat (Center)	8	0	1	0	0	0	1
Şefaati	14	1	1	0	1	1	2
Yenifakılı	3	0	1	1	0	1	0
Sorgun	5	0	0	0	1	1	0
Yerköy	9	0	0	1	0	0	1
Total	39	1	3	2	2	3	4



Figure 1. Virus diseases symptoms on edible seed squash plants. A: Severely leaf deformations and stunting caused by ZYMV. B: Mosaic and vein clearing symptoms because of ZYMV+WMV double infection.

Edible seed squash is economically important in Yozgat province, but have a high incidence of virus-like symptoms. During the surveys, different symptoms were observed such as leaf deformations (crinkle, blistering, shoe-string, etc.), different chlorotic patterns on leaves (mosaic, ring spot, oak leaf, etc.), fruit deformations and growth reductions on squash plants. Also, symptoms of mineral deficiencies like growth reductions, wilting and yellowing were observed in some fields. The observed diseases symptoms in this study were similar to the symptoms previously reported from virus-infected cucurbits fields worldwide (Makkouk and Lesemann, 1980; Lecoq et al., 1981; Sammons et al., 1989; Provvidenti, 1996; Luis-Arteaga et al., 1998; Yuki et al., 2000; Davis et al., 2002; Massumi et al., 2007). The occurrence and incidence of viruses on cucurbit plants have been determined in different parts of Turkey. The infection of CMV, ZYMV, PRSV-W, WMV, SqMV, and ToMV has been reported in previous studies (Davis and Yilmaz, 1984; Nogay and Yorgancı, 1984; Erdiller and Ertunc, 1988; Yilmaz et al., 1991; Fidan, 1995; Caglar et al., 2004; Köklü and Yilmaz, 2006; Korkmaz et al., 2018). With this study, WMV and ZYMV were determined as the most widespread viruses

in research area. Similarly, in a study which was carried out in different provinces of Turkey by Yilmaz et al. (1992), WMV and ZYMV were the most prevalent viruses among the tested viruses (ZYMV, WMV, CMV, CABYV and PRSV-W). Also, a survey was carried out in Konya province, 334 edible seed squash leaf samples were tested by DAS-ELISA, and ZYMV, WMV and CMV were determined on the samples with the ratios of 60.18%, 52.99% and 13.77%, respectively (Yesil, 2014). The similar results were reported by the Ozaslan et al. (2006), they carried out a survey study to determine infections of cucurbit viruses in Gaziantep province of Turkey. They reported that ZYMV was the most common virus species on cucurbit plants and, also, the infections of CMV and *Potato Potyvirus Y* (PVY) on cucurbits are common. To reveal viruses of cucurbits in Tokat province, a survey performed by Korkmaz et al. (2018). Totally 146 squash plant samples were tested by DAS-ELISA and they found WMV (38,35%), ToMV (*Tomato mosaic Tobamovirus*) (22,53%), ZYMV (26,71%), CMV (13,01) and PRSV-W (5,47%) infections on the samples. Also, they didn't determine any infection of TMV (*Tobacco mosaic Tobamovirus*), SqMV and PVY.

CONCLUSION

The presences of PRSV-W, WMV, CMV, SqMV, and ZYMV on edible seed squash were detected in Yozgat. The results showed that one of the most important problems in squash growing in the province is virus infections. Because, during the survey studies, symptoms of virus diseases were observed almost each edible seed squash fields in the province. According to the results of this study, for reducing or eradication of virus diseases in squash production areas in the province and can be produced more yielded and more quality edible squash seeds the following suggestions must be regarded.

First of all, healthy, non-infected, pathogen-free and certified seed should be used.

For controlling virus diseases efficiently, it is very important to know about transmission ways and infection sources of the viruses. It's known that, except of SqMV, all viruses detected in our study were spread by mechanical inoculation and aphids (Hollings et al., 1981). Unfortunately, squash growers in the province neither know symptoms of virus diseases nor know transmission ways of the viruses from plant to plant. Therefore, they are not able to efficiently control virus diseases as they can't prevent the spread of viruses via vector aphid species.

Also, some of the common weed species in squash growing areas have a great importance in the epidemiology of virus diseases because they role as reservoir plants for some virus diseases (Zitter, 2002; Yesil and Ertunc, 2015). A research was performed by Yesil and Ertunc (2015) to determine of reservoir potentials of weeds which were grown in cucurbit fields in Konya, Karaman and Aksaray provinces of Turkey. According to the results of this research 50,6% of weed samples were infected with CMV, WMV, ZYMV, PRSV-W and SqMV. CMV was the most prevalent virus in the

infected weed plants with the ratio of 36,5% and occurred in *Amaranthus retroflexus* (31%), *Chenopodium album* (33,3%), *Convolvulus arvensis* (42,9%), *Datura stramonium* (66,6%), *Xanthium strumarium* (42,9%), *Solanum nigrum* (66,6%), *Agroptilon repense* (100%), *Hibiscus trionum* (50%) and *Rumex crispus* (100%) samples. CMV was followed by WMV (22,3%), ZYMV (15,3%), PRSV-W (2,3%) and SqMV (2,3%). WMV was detected in *A. retroflexus* (24,1%), *C. album* (33,3%), *C. arvensis* (28,6%) and *S. nigrum* (33,3%). As can be seen in this research, several weed species act as reservoir plants of some virus diseases in cucurbits fields. So, for preventing virus infection of cucurbits, weeds must be controlled.

As well in other plant crops production, in squash production cultural practices are very important. If all conditions which are necessary for growing healthy plant can be obtained, possibility of chance of phytopathological problems occurrence will be minimum. Therefore, cultural practices such as tilling, planting, manuring and irrigation should be done properly.

The plants showing virus diseases symptoms should be eradicated as soon as seen. Since, they act as infection sources for later infections.

REFERENCES

- Abou-Jawdah Y, Sobh H, El-Zammar S, Fayyad A, Lecoq H, 2000. Incidence and management of virus diseases of cucurbits in Lebanon. *Crop Protection*, 19:217-224.
- Anonymous, 2018. 2016-2017 yılları Yozgat ili çerezlik kabak bitkileri üretim değerleri. Yozgat İl, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü
- Caciagli P, 2010. Vegetable Viruses. Pages 479-487 in: Desk Encyclopedia of Plant and Fungal Virology. Mahy, BWJ and Van Regenmortel, MHV eds. Academic Press, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, OX2 8DP, UK.

- Caglar BK, Guldur ME, Yilmaz MA, 2004. First report of *Squash mosaic virus* in Turkey. *Journal of Turkish Phytopathology*, 86 (2), 177-180.
- Campbell RN, 1971. *Squash mosaic virus*. Descriptions of Plant Viruses. [<http://www.dpvweb.net/dpv/showdpv.php?dpvno=43>] (Date of access: 20.03.2019).
- Clark MF, Adams AN, 1977. Characteristics of the microplate method of enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of plant viruses. *Journal of General Virology*, 34:475-783.
- Davis RF, Yilmaz MA, 1984. First Report of Zucchini Yellow Mosaic Virus on Watermelon and Squash in Turkey. *Plant Disease*, 68:537
- Davis RI, Thomas JE, McMichael LA, Dietzgen RG, Callaghan B, James AP, Gunua TG, Rahamma S, 2002. Plant virus surveys on the island of New Guinea and adjacent regions of northern Australia. *Australasian Plant Pathology*, 31: 385-390.
- Dombrovsky A, Tran-Nguyen LTT, Jones RAC, 2017. *Cucumber green mottle mosaic virus*: rapidly increasing global distribution, etiology, epidemiology, and management. *Annu. Rev. Phytopathol.* 55, 231-256.
- Erdiller G, Ertunc F, 1988. Identification of muskmelon viruses in Ankara province. *Journal of Turkish Phytopathology*, 17:47-56.
- Fidan U, 1995. Virus diseases of vegetables in greenhouses in Izmir and Mugla. *Journal of Turkish Phytopathology*, 24:7-14
- Francki RIB, Mossop DW, Hatta T, 1979. *Cucumber mosaic virus*. Descriptions of Plant Viruses. [<http://www.dpvweb.net/dpv/showdpv.php?dpvno=213>]. (Date of access: 20.03.2019).
- Gümüş M, Erkan S, Yorgancı U, Duman I, 2001. The investigation on the determination of viruses in the seeds of certain vegetables. *Proceedings of the IX. Phytopathology Congress of Turkey*. 3-8 September 2001, Tekirdağ, Turkey. 190-197.
- Hollings M, Brunt AA, 1981. Potyviruses. In: *Handbook of Plant virus Infections and Comparative Diagnosis*. E. Kurstak, ed. Pages 731-807. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, The Netherlands.
- Korkmaz F, Topkaya Ş, Yanar Y, 2018. Tokat Kabakgil Üretim Alanlarında Enfeksiyon Oluşturan Virüslerin Belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7 (2): 46-56.
- Köklü G, Yilmaz O, 2006. Occurrence of cucurbit viruses on field-grown melon and watermelon in the Thrace region of Turkey. *Phytoprotection*, 87:123-130.
- Kurcman S, 1977. Determination of virus diseases on cultural plants in Turkey. *Journal of Turkish Phytopathology*, 6:25-46.
- Lecoq H, Pitrat M, Clement M, 1981. Identification et caractérisation d'un potyvirus provoquant la maladie du rabougrissement jaune du melon. *Agronomie* 1: 827-834.
- Lecoq H, 2003. Cucurbits. Pages 665-687 in: *Virus and Virus-like Diseases of Major Crops in Developing Countries*. G. Loebenstein and G. Thottapilly, eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Lisa V, Lecoq H, 1984. *Zucchini yellow mosaic virus*. Descriptions of Plant viruses. [<http://www.dpvweb.net/dpv/showdpv.php?dpvno=282>]. (Date of access: 20.03.2019).
- Luis-Arteaga M, Alvarez JM, Alonso-Prados JL, Bernal JJ, Garcia-Arenal F, Lavina A, Batlle A, Moriones E, 1998. Occurrence, distribution, and relative incidence of mosaic viruses infecting field-grown melon in Spain. *Plant Disease*, 82: 979-982.
- Makkouk K.M, Lesemann DE, 1980. A severe mosaic of cucumbers in Lebanon caused by *Watermelon mosaic virus-1*. *Plant Disease*, 64: 799-801.
- Massumi H, Samei A, Pour AH, Shaabani M, Rahimian H, 2007. Occurrence, Distribution, and Relative Incidence of Seven Viruses Infecting Greenhouse-Grown Cucurbits in Iran. *Plant Disease*, 91:159-163.
- Nameth ST, Dodds JA, Paulus AO, Laemmlein FF, 1986. Cucurbit viruses of California: an ever-changing problem. *Plant Disease*, 70: 8-11.

- Nogay A, Yorgancı U, 1984. Investigations on the identification, seed transmission and host range of viruses infecting the culture plants in the Cucurbitaceae in Marmara region. 1. The identification of viruses infecting cucurbits in Marmara region. *Journal of Turkish Phytopathology*, 13:9-28
- Ozaslan M, Aytekin T, Bas B, Kilic H, Afacan ID, Dag DS, 2006 Virus Diseases of Cucurbits in Gaziantep, Turkey. *The Plant Pathology Journal* 5, 24-27.
- Provvidenti R, 1996. Diseases caused by viruses. In: Zitter TA, Hopkins DL, Thomas CE (eds), *Compendium of Cucurbit Diseases*, Minnesota, USA, APS Press, pp. 37-45.
- Purcifull D, Edwardson J, Hiebert E, Gonsalves D, 1984a. *Papaya ringspot virus*. Descriptions of Plant Viruses. [<http://www.dpvweb.net/dpv/showdpv.php?dpvno=292>]. (Date of access: 20.03.2019).
- Purcifull D, Hiebert E, Edwardson J, 1984b. *Watermelon mosaic virus 2*. Descriptions of Plant Viruses. [<http://www.dpvweb.net/dpv/showdpv.php?dpvno=293>]. (Date of access: 20.03.2019).
- Sammons B, Barnett OW, Davis RF, Mizuki MK, 1989. A survey of viruses infecting yellow summer squash in South Carolina. *Plant Dis.* 73: 401-404.
- TUIK, 2018. Amount of crop and planting areas of edible seed squash of Turkey in 2018. www.tuik.gov.tr (Date of access: 28.09.2018)
- Yesil S, Ertunc F, 2012. Virus Diseases of Cucurbits in Konya Province. In: Proceedings of the Xth EUCARPIA meeting on genetics and breeding of Cucurbitaceae (eds. Sari, Solmaz and Aras), October, 15-18th, 2012, Antalya, Turkey, pp. 791-796.
- Yesil S, 2014. Virus Diseases of Edible Seed Squash (*Cucurbita pepo* L.) in Konya Province. In: *Book of Proceedings Fifth International Scientific Agricultural Symposium (AGROSYM-2014)*, October, 23-26th, 2014, Jahorina, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina, 226 p. ISBN: 978-99955-751-9-9
- Yesil, S, Ertunc F, 2015. Reservoir Weeds of Cucurbit Viruses in Central Anatolia. In: *Proceedings of the International Congress on Applied Biological Sciences (ICABS-2015)*. September 16-20, 2015, Skopje, Macedonia, 36 p.
- Yilmaz MA Ozaslan M, Baloğlu S, 1991. Çukurova bölgesinde yetistirciligi yapılan kavun, karpuz ve hıyar bitkilerine zararlı yeni bir virüs hastalığı. *Türkiye VI. Fitopatoloji Kongresi. İzmir-Türkiye*, 387-391.
- Yilmaz MA, Lecoq H, Abak K, Baloglu S, Sarı N, 1992. Türkiye’de kabakgil sebze türlerinde zarar yapan virüsler. *Türkiye I. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, İzmir, Bildiriler kitabı*, 439-442.
- Yilmaz MA, Baloğlu S, Ozaslan M, Güldür ME, 1995. GAP Bölgesinde kültür bitkilerinde belirlenen virüsler. *GAP Bölgesi Bitki Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu. Şanlıurfa-Türkiye*, 241-250.
- Yuki VA, Rezende JAM, Kitajima EW, Barroso PAV, Kuniyuki H, Groppo GA, Pavan MA, 2000. Occurrence, distribution, and relative incidence of five viruses infecting cucurbits in the state of Sao Paulo, Brazil. *Plant Disease*, 84: 516-520.
- Zitter AT, 2002. A checklist of major weeds and crops as natural hosts for plant viruses in the Northeast. Department of Plant Pathology, Cornell University, Ithaca, NY, New York. (Date of access: 20.03.2019) <http://vegetablemdonline.ppath.cornell.edu/Tables/WeedHostTable.html#Keys>.

Yonca Hortumlu Böceği, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae)'nın Bazı Biyolojik Özellikleri

Celalettin GÖZÜAÇIK^{1*}

Abdullah İREÇ²

ÖZET: Bu çalışma, 2014-2016 yıllarında Iğdır ili Aralık ilçesi yonca alanlarında, yoncada önemli ekonomik zarara yol açan Yonca hortumlu böceği, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera, Curculionidae)'nın doğada bazı biyolojik özelliklerini belirlemek için ele alınmıştır. *H. postica*'nın yumurta, larva, pupa ve ergin dönemleri ile çiftleşme, yazlama ve kışlama davranışlarını izlemek amacıyla şubat-temmuz arası 3-5 günde bir temmuz-şubat arası 7-14 günde bir olmak üzere periyodik olarak sürdürülmüştür. Çalışmaların sonucunda, dişilerin kasım ayında yonca saplarına yumurta bıraktıkları, kışı hem yumurta hemde ergin dönemde geçirdikleri, şubat ayının ortalarından itibaren ortalama sıcaklık 9 °C'nin üzerinde olduğu dönemde erginlerin tarla içine tekrar göç ettikleri ve çiftleştikleri ve yumurta bırakmaya başladıkları tespit edilmiştir. Aynı zamanda, sonbaharda bırakılan yumurtalardan mart ayının başlarında larva çıkışlarının olduğu tespit edilmiştir. Ortalama sıcaklığın 16.5 °C olduğu nisan ayının ortalarında pupa dönemine girdikleri, mayısın ilk haftasında yeni nesil erginlerin görülmeye başladığı tespit edilmiştir. İlkbaharda bırakılan yumurtalardan larva çıkışları nisan ayı ortalarına kadar devam etmiş, haziran ayının başlarında yoncada ilk biçim yapılmış ve haziran ayının son haftasına kadar tarla içindeki larva, pupa ve yeni nesil ergin bulunmuştur. Ortalama sıcaklık ≥ 28 °C olduğu temmuz - ağustos aylarında erginlerin tarla kenarındaki gölgelik alanlarda kurumuş bitki artıklarının altında ve toprağın 5-10 cm derinliğinde yazlamaya geçtiği ve yazlamanın eylül ayı ortalarına kadar sürdüğü tespit edilmiştir. Erginlerin şubat-haziran ve kasım dönemlerinde aktif, haziran-ekimde yazlama ve aralık-martta kışlama döneminde oldukları görülmüştür. Böceğin Iğdır koşullarında yılda 1 nesil verdiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Hypera postica*, biyolojik özellikler, yonca, Iğdır

Some Biological Aspects of Alfalfa weevil, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae)

ABSTRACT: This study was conducted in Aralık district of Iğdır province between 2014 and 2016 years to investigate some biological aspects of alfalfa weevil *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae) causing economic damages in alfalfa fields. Egg, larvae, pupae, maturation, mating, estivation and overwintering stages of *H. postica* were observed periodically every 3-5 days during February-July, every 7-14 days during July-February. It was found that females insert eggs in alfalfa stems in October and spend winter both as egg and adult; beginning from mid-February, when temperature is above 9 °C, adults migrate to the field, mate and start to lay eggs. It was noted that eggs laid in autumn started to hatch and larvae emerged in early March. Pupae stage started in mid-April, when average temperature was 16.5 °C, and new generation adults started to appear first week of May. Eggs laid in spring hatched and larvae emerged until mid-April. First cut of alfalfa was seen in early June. Larvae, pupae and new generation adults were observed in the field until last week of June. Adults spent an inactive summer, during July-August when average temperature was ≥ 28 °C, in shady areas under sere plants, in 5-10 cm soil depth of field edges. Estivation period continued until mid-September. Adults were active between February-June and in November. Estivation was recorded between June-October. Adults overwintered between December-March. It was found that the weevil produce one generation in a year under Iğdır conditions.

Keywords: *Hypera postica*, biological aspects, alfalfa, Iğdır

¹ Celalettin GÖZÜAÇIK (Orcid ID: 0000-0002-6543-7663), Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 76000 Iğdır

² Abdullah İREÇ (Orcid ID: 0000-0003-4788-7211), Tarım ve Orman Bakanlığı, 76000 Iğdır

*Sorumlu Yazar: Celalettin GÖZÜAÇIK, e-mail: cgozuacik46@gmail.com

Bu çalışmada kısmen Abdullah İreç'in yüksek lisans tezinden yararlanılmış olup, Uluslararası Katılımlı Türkiye VI. Bitki Koruma Kongresi (5 - 8 Eylül 2016)'inde özet olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Bitkisel ve hayvansal üretimin insanoğlunun yaşamını sürdürmesindeki önemi tartışılmaz bir gerçektir. Her ikisinde bir bütünü ayrılmaz unsurlarıdır. Hayvan beslenmesinde en çok üretimi yapılan bitkilerin başında yonca (*Medicago sativa* L.) gelmektedir. Anavatanı Asya; İran, Türkmenistan ve çevresi (Bolton, 1962) olan yonca, baklagiller (Fabaceae) ailesinde yer alan, derin ve güçlü kök sistemine sahip, çok yıllık önemli bir yem bitkisidir (Davis, 1978). Ülkemizde de geniş alanlarda yetiştirilmektedir (Erişen, 2005). Yonca sahip olduğu derin kök sistemi sayesinde toprağın havalanmasını ve gevşemesini sağlamakta, erozyonun kontrol edilmesine önemli katkıda bulunarak doğayı korumaktadır. Yem bitkileri içerisinde en yüksek besin değerine sahip olan yonca, besicilikte et ve süt verimini %30'lara kadar arttırabilmekte ve ayrıca silo ve pelet yemi olarak da kullanılabilir (Manga, 1978).

Yem bitkilerinin kraliçesi olarak da adlandırılan yonca, tarımı yapılan tüm yem bitkilerinden daha yüksek bir yem değerine sahiptir. Protein miktarı yüksek olan yoncanın, kuru ve yeşil otu hayvanlar için besleyici olup, vitaminlerce zengindir. Yonca, toprak yüzeyini örtücü bir bitki, yeşil gübre ve toprak ıslah edici olarak da ekilebilir. Yonca aynı zamanda köklerini fazla derinlere indirerek buradaki su ve besin maddelerinden kolayca faydalanabilen bir bitkidir. Köklerindeki yumrucuklar ile toprağa fazla miktarda azot bağlayıp, kendisinden sonra ekilecek olan yüzeysel köklü bitkiler için organik maddece ve azotça zengin, su tutma kapasitesi iyi bir tarla toprağı bırakır (Anonim, 1999).

Ülkemizde 2016 yılı verilerine göre, 650 000 ha alanda yonca ekilmektedir. Iğdır ilinde ise 2017 yılı verilerine göre 34 266 ha ekim alanı ve 1 833 100 yeşilot üretimi vardır (Tüik, 2018). Ayrıca, Tarım ve Orman Bakanlığı'nın yonca ekim alanlarına vermiş olduğu destekten dolayı Iğdır'da yonca ekim alanları yıldan yıla artış

göstermektedir (Tüik, 2018). Iğdır ilinde iklim sıcak ve vejetasyon süresinin uzun olmasından dolayı yıl içinde yonca biçimi ortalama 3-4 defa yapılabilmektedir. Iğdır ilinde yeterli sulama yapıldığı zaman yoncada 4. biçim olmakta ve biçimler genelde 45 gün arayla yapılmaktadır (İreç, 2017). Yonca üretimini olumsuz etkileyen birçok biyotik ve abiyotik faktörler bulunmaktadır. Biyotik faktörlerin başında Yonca hortumlu böceği, *Hypera postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera: Curculionidae) gelmektedir. Bu zararlı, sadece ülkemizde değil dünyada yonca tarımının yapıldığı her yerde yoncada ciddi zarar yapan bir böcek durumundadır (Essig ve Michelbacher, 1933; Clausen, 1977; Steffey ve Armbrust, 1991; Metcalf ve Luckman, 1994; Blodgett ve Lenssen, 2004; Efil, 2018).

Bu çalışma Iğdır ili ekolojik koşullarında, Yonca hortumlu böceğinin kışlamış ergin, yumurta, larva, pupa ve yeni nesil erginlerinin doğada görüldüğü dönemleri takip ederek bazı biyolojik özelliklerini belirlemek amacıyla ele alınmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

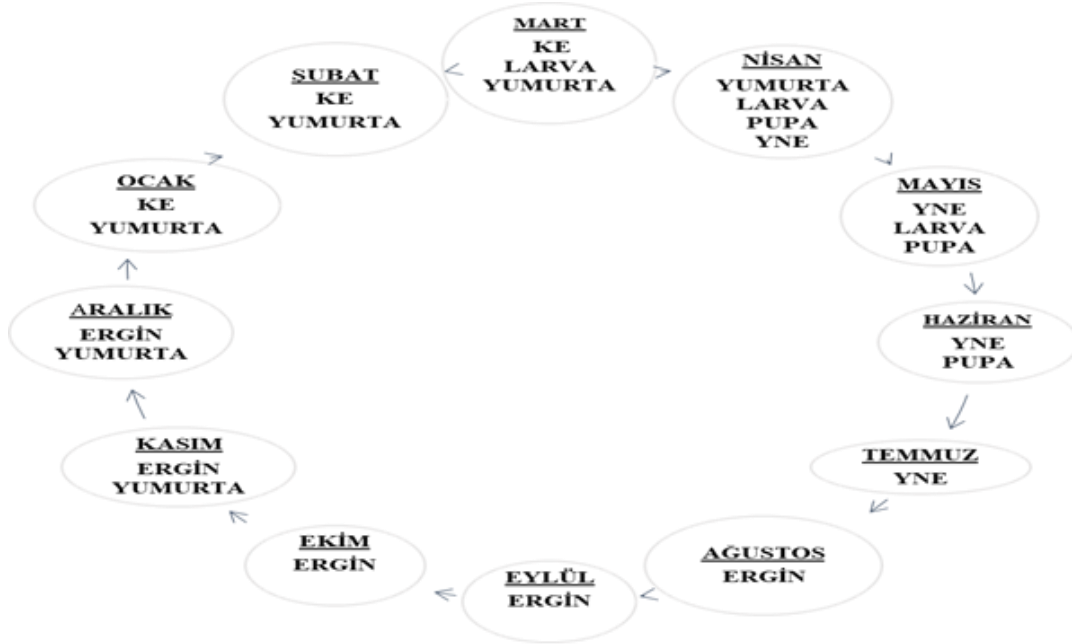
Çalışmalar, Iğdır ili Aralık ilçesinde bulunan insektisit uygulanmamış yonca tarlalarında 2014-2016 yıllarında yürütülmüştür. Çalışmalarda, *Hypera postica* erginlerinin çiftleşme, yumurta bırakma, yazlama ve kışlama davranışlarını izlemek amacıyla yonca bitkisinde, tarla içi ve kenarlarında 24 farklı noktada tesadüfi olarak 25 cm²'lik çerçeve atılarak bitki ve toprak yüzeyi ile toprağın 0-20 cm derinliğinde ve tarla kenarındaki bitki kök bölgelerinde incelemeler yapılmıştır. Yumurta bırakma dönemlerini belirlemek için tarlanın 10 farklı yerinden 5'er bitki tesadüfi olarak dipten kesilerek laboratuvara getirilmiş, bitkinin gövde ve yan dalları açılarak yumurta aranmıştır. Larva ve pupa dönemlerini izlemek için tarlanın 10 farklı yerinde ¼ m²'lik çerçeveler kullanılmıştır. Bu çalışmalar şubat-temmuz arası 3-5 günde bir temmuz- şubat arası 7-14 günde bir olmak üzere periyodik olarak

yapılmıştır. Meteorolojik veriler Aralık Meteoroloji ilçe müdürlüğünden alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmalar, Iğdır ili yonca alanlarının ana zararlısı olan *Hypera postica*'nın doğada bazı

biyolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Aralık ilçesinde bulunan yonca tarlalarında yürütülmüş ve yıllık yaşam döngüsü Şekil 1'de oluşturulmuştur.



Şekil 1. Iğdır ilinde *Hypera postica*'nın yıllık yaşam döngüsü

Buna göre, yeni nesil erginler (YNE) 2014 yılında ortalama sıcaklık 21.9 °C olduğu eylül ayının 4. haftasında (26.09.2014) tarla kenarında (ort. 121.3 ergin/m²) görülmüştür. Eylül ayının sonlarına doğru tarla kenarından tarla içine geçtikleri ve ortalama sıcaklığın 14.1 °C olduğu ekim ayının 3. haftasında (17.10.2015) ergin böceklerin çiftleştiği görülmüştür. Kasım ayının 1. haftasında (01.11.2014) ortalama sıcaklık 10 °C olduğunda tarla içinde böceğin popülasyonunun azaldığı (ort. 5 ergin/m²) ve aynı tarihlerde dışilerin yonca saplarına yumurta bıraktıkları tespit edilmiştir (6 yumurta/bitki). Ayrıca, çevredeki biçilmiş yonca anız saplarının içerisinde de yumurtalara rastlanılmıştır. Talwar (2015) bu dönemin ekim ve kasım aylarında havaların yumuşamasıyla gerçekleştiğini bildirmiştir. Dowdy (1984), Stark ve ark. (1993) ve DeGooyer ve ark. (1996) ise, *H. postica*

erginlerinin yazlamalarından sonra ekim ve kasım aylarında yonca tarlasında görüldüğü ve çok sayıda yumurta bıraktıklarını bildirmiştir.

Ortalama sıcaklığın -2 °C olduğu ocak ayının 2. haftasında (09.01.2015) tarla içinde ergin bulunmazken tarla kenarında (ort. 9.3 ergin/m²) kurumuş bitki artıkları arasında, topraktaki yarık ve çatlaklarda kışlamaya geçtikleri belirlenmiştir. Bu çalışmalar değerlendirildiğinde, ocak ayında böceğin hem erginine hemde yumurtalarına rastlanılmıştır. Manglitz ve App (1957)'te böceğin kışı her iki dönemde geçirdiğini bildirmişlerdir. Kışlama süresi her iki yılda da farklılık göstermekle birlikte, şubat ayının 3. haftasında (18.02.2015) ortalama sıcaklık 9 °C'nin üzerinde olduğu dönemde erginlerin tarla içine tekrar göç ettikleri (ort. 14 ergin m⁻²) ve çiftleştikleri tespit edilmiştir. Bu durum, mart ayının 3. haftasına

(17.03.2015) kadar devam etmiştir. Otani (2015)'de yaptığı çalışmalarda kışlamış erginlerin 9 °C sıcaklıkta yonca tarlasında aktif olduklarını bildirmiştir. Aynı zamanda, sonbaharda bırakılan yumurtalardan larva çıkışları 2015 yılında sıcaklığının 13.2 °C olduğu mart ayı ortalarında (13.03.2015), 2016 yılında ise ortalama sıcaklığın 9.1 °C olduğu mart ayının ilk haftasında (01.03.2016) başlamıştır. Whitworth ve Schwarting (2016), Kansas (ABD)'ta, böceğin mart ayının başlarında, birinci dönem larvasını tespit ettiğini ve erginlerinin tarlada aktif olduklarını; Baloch (1970) ise, mart ayı ortalarında larvaların görüldüğünü bildirmişlerdir. Nisan'ın 1. haftasında (02.04.2015) larvaların hemen hemen hepsinin 4. döneme girdiği, ortalama sıcaklığın 16.5 °C olduğu nisan ayının 2. haftasında (08.04.2015) m²'de 80.6 adet pupa, günlük ortalama sıcaklık 16 °C olduğu nisan ayının 3. haftasında (19.04.2015) m²'de 67 adet pupa, günlük ortalama sıcaklık 10.5 °C olduğu nisan ayının 3. haftasında (25.04.2015) m²'de 36.3 adet pupa ve günlük ortalama sıcaklık 14.3 °C olduğu mayıs ayının 1. haftasında (05.05.2015) m²'de 4 adet pupa sayılmıştır. Edminster ve ark. (2001) ve Blodgett (1996)'da bu aylarda böceğin toprak yüzeyinde, bitki artıkları, bitki dal ve yaprakları üzerinde kokon içerisinde pupa olduklarını bildirmiş ve pupa süresinin 10-14 gün olduğu tespit edilmiştir (Summers ve ark., 1981; Evans, 2000; Edminster ve ark., 2001). Yine bu dönemde kışlamış erginlerde doğal ölümler tespit edilmiştir. Özellikle nisan ayının son haftası ve mayısın ilk haftasına kadar pupaların hemen hemen hepsinin ergin olmasından dolayı, mayıs ayının 1. haftasında (05.05.2015) m²'de pupa sayısında azalma ve yeni nesil erginlerde önemli bir artış görülmüştür.

İlkbahar yumurtalarına nisan-mayıs aylarında (2 yumurta/bitki) rastlanılmıştır. Ankara ilinde Yonca Hortumlu Böceği erginleri mart sonları ve nisan ayının ilk haftalarında yumurta bırakmaya başladığı bildirilmiştir

(Yakhontov, 1934; Tuatay, 1952). İlkbaharda bırakılan yumurtalardan larva çıkışları mayıs ayı ortalarına (20.05.2014) kadar devam etmiş ve bu larvalardan ilk pupalar mayıs ayında tespit edilmiştir. Larvalar, 14.3 °C olduğu Mayıs'ın 1. haftasında (05.05.2015) Sıcaklığın artmasıyla birlikte m²'deki larva sayısının ve larva yaşının arttığı belirlenmiştir. Haziran ayının başlarında yoncada ilk biçim yapılmış ve Haziran ayının 4. haftasında (26.06.2015) ortalama sıcaklık 22.9 °C olduğu dönemde tarla içindeki yeni nesil ergin ve larva popülasyonu azalmıştır. İlkbahar sonlarında bırakılan yumurta ve genç larvaların biçimden olumsuz etkilendiği gözlemlenmiştir. Ortalama sıcaklık 28 °C olduğu Temmuz ayının 3. haftasında (16.07.2015) ve ortalama sıcaklık 29.2 °C olduğu Ağustos ayının 3. haftasında (16.08.2015) tarla içinde hiç ergine rastlanmamış ve erginler tarla kenarındaki gölgelik alanlarda kurumuş bitki artıklarının altında ve nemli olmayan toprağın 5-10 cm derinliğinde yazlamaya geçtiği ve yazlama eylül ayı ortalarına kadar sürdüğü tespit edilmiştir. Pajni ve Nanda (1995) ve Singh ve ark. (2009) *H. postica*'nın yazlama döneminin mayıs- kasım ayları arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Üç yıllık çalışma değerlendirildiğinde, Iğdır ili ekolojik koşullarında *H. postica*'nın yılda 1 nesil verdiği anlaşılmıştır. Talwar (2015), hortumlu böceğin Hindistan'da yılda 1-3 nesil verebildiklerini belirtmiştir. Ancak, Almanya, Rusya, Kanada, İran ve Japonya'da 1, İsrail'de 2 ve ABD'de farklı ekolojilerde 1-3 nesil verdiği bildirilmektedir (Yakhontov, 1934; Kaufman, 1939; Michelbacher, 1943; Hamlin ve ark., 1949; Melamed-Madjar, 1962; Miller ve Guppy, 1972; Akbari-Noushad 1995; Ohto, 1996).

SONUÇ

Çalışmaların yürütüldüğü lokasyonda *H. postica* yılda bir nesil verdiği, kışı hem ergin hemde yumurta döneminde geçirdiği tespit edilmiştir. *H. postica*, yumurtalarını sonbahar ve ilkbahar aylarında iki seferde bıraktığı, ilkbaharda ilk görülen larvaların sonbaharda

bırakılan yumurtalara ait olduğu belirlenmiştir. Bu yumurtalardan ilkbaharda çıkış yapan larvaların bitkinin genç döneminde daha fazla zarar yaptığı bu yüzden, sonbaharda biçim ya da otlatma yapılmasının ilkbahar larva popülasyonunu azaltacağı düşünülmektedir. Aynı şekilde, ilkbaharda bırakılan yumurtaların bir kısmı ve henüz ergin döneme girmemiş olan larvaların mayıs sonu-haziran ayı başlarında yapılan biçimle zarar gördüğü anlaşılmıştır. Bu böcekle mücadelede, böceğin biyolojisinin takip edilmesi, ekonomik zarar eşiği ve doğal düşmanlarla birlikte yani entegre mücadele bakışı açısından birlikte değerlendirilmesinin yararlı olacağı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akbari–Noushad SD, 1995. Biology of Alfalfa Weevil, *Hypera postica* (Coleoptera: Curculionidae) in East Azerbaijan. Proceedings of 12th Iranian Plant Protection Congress, Karaj, Iran Islamic Republic, 92.
- Anonim, 1999. Çayır Mera Amenajmanı ve Islahı. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara, 314.
- Baloch UK, 1970. Biology of Alfalfa Weevil in Lebanon. Pakistan Journal of Zoology, 2(2): 245-246.
- Blodgett SL, 1996. Alfalfa Weevil. Montana State Coop. Ext. Serv. Montguide. B-17.
- Blodgett SL, Lenssen AW, 2004. Distribution of alfalfa weevil (Coleoptera: Curculionidae) larvae among post cutting locations. Journal of Economic Entomology, 97:1319-1322.
- Bolton JL, 1962. Alfalfa botany, cultivation and utilization. In: World Crops Books. (Editör: N., Polunin). Leonard Hill Ltd, London; Interscience Publishers, New York, 474.
- Clausen CP, (Ed.) 1977. Introduced parasites and predators of arthropod pests and weeds—alfalfa weevil. US Dep. Agric. Handbook No. 480: 266–271.
- Davis, PH, 1978. Flora of Turkey. *Edinburgh at the University*, 6: 527.
- DeGooyer TA, Pedigo LP, Giles KL, Rice ME, 1996. Phenology of the alfalfa weevil (Coleoptera: Curculionidae) in Iowa. Journal of Agricultural Entomology, 13: 41-53.
- Dowdy AK, 1984. Population Densities of The Alfalfa Weevil, *Hypera postica* (Gyllenhal)'ın Alfalfa, *Medicago sativa* L., as Influenced by Fall Harvest, Winter Grazing, and Weed Control. Master of Science Oklahoma State University Stillwater. 261.
- Edminster C, Miller D, Moutray J, 2001. Presentation at The First China Alfalfa Development Conference. Grassland Society, Beijing Agriculture Committee. China.
- Efil L, 2018. Diyarbakır, Şanlıurfa ve Mardin İlleri Yonca Alanlarında Zararlı Yonca Hortumlu Böceği *Hypera variabilis* (Herbst, 1795) (Coleoptera: Curculionidae)'nin Zarar Durumu ve Larva Parazitoiti *Bathyplectes curculionis* (Thomson, 1887) ve Parazitlenme Oranları. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 5(1): 86–89
- Erişen S, 2005. Yonca (*Medicago sativa* L.)'da Somatik Embriyogenesis Aracılığıyla Bitki Rejenerasyonu. Ankara Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 11(3): 311-315.
- Essig EO, Michelbacher E, 1933. The alfalfa weevil. Univ. Calif. Agric. Exp. Stn. Bull. 567, 99 pp.
- Evans EW, "The Alfalfa Weevil in Utah" (2000). All Archived Publications. Paper 750.http://digitalcommons.usu.edu/extension_histall/750.
- Hamlin JC, Lieberman FW, Bunn RW, McDuffie WC, Newton RC, Jones LJ, 1949. Field Studies of The Alfalfa Weevil & its Environment. United States Department of Agriculture Technical Bulletin, No: 975: 1–84.
- İreç, A, 2017. Iğdır İlinde Yonca Hortumlu Böceği, *Hypera Postica* (Gyllenhal, 1813) (Coleoptera, Curculionidae)'Nin Mücadelesine Esas Biyolojik Kriterlerin Belirlenmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Kaufman O, 1939. Der Lezerneblattnager (*Phytonomus variabilis* Hbst.). Teile I II, Zeitschrift Fur angewandte Entomologie, 26 (2): 312–358.
- Manga İ, 1978. Yem Bitkileri Kültürünün Genel İlkeleri ve Baklagil Yem Bitkileri (ders notu). Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Erzurum.
- Manglitz GR, App BA, 1957. Biology and Seasonal Development of The Alfalfa Weevil in Maryland. Journal of Economic Entomology, 50(6): 810-813.
- Melamed–Madjar V, 1962. Bionomics of Alfalfa Weevil (*Hypera variabilis* Hbst.) in Israel. Israel Journal of Agricultural Research, 12: 29–38.
- Metcalf RL, Luckman WH, 1994. Introduction to insect pest management. 3rd ed. Wiley, New York.
- Michelbacher AE, 1943. The Present Status of The Alfalfa Weevil in California. California Agricultural Experiment Station Bulletin, 677: 3–24.
- Miller CDF, Guppy JC, 1972. Notes on The Biology of The Alfalfa Weevil, *Hypera postica* Gyll. (Col.: Curc.) In Southern Ontario. Proceedings of the Entomological Society of Ontario, 102: 42–46.
- Ohto K, 1996. Effect of Photoperiod on The Adult Diapauses in Alfalfa Weevil *Hypera postica* (Gyll.) Res. Bulletin of Plant Protection Service Japan, (32): 1–6.
- Otani J, 2015. Alfaalfa Weevil Curculionidae Biology and Management Fact Sheet Prairie Pest Monitoring Network, Canada.
- Pajni HR, Nanda N, 1995. Bionomics of *Hypera postica* (Gyll.) (Coleoptera: Curculionidae) A pest of *Trifolium alexandrinum*. *Hexapoda*, 7(2): 85–92.
- Singh JB, Pandey KC, Saxena P, 2009. Degree–day Model for development and incidence of Lucerne weevil *Hypera postica* (Gyll.) in Central India. Current Science, 96 (12): 1578–1580.
- Summers CG, Barnett W, Burton V.E, Gutierrez AP, Stern VM, 1981. Alfalfa weevil, *Hypera postica* & Egyptian Alfalfa Weevil, *Hypera brunneipennis*. Pp 47– 50. In Summers, C.G., D.G. Gilchrist & R.F. Norris (eds), Integrated Pest Management for Alfalfa Hay. Statewide IPM Project. Berkeley, CA.
- Stark JA, Berberet RC, and Cuperus GW, 1993. Multivariate method for temporal predictions of alfalfa weevil larval populations exceeding the economic threshold in Oklahoma. Environmental Entomology. 22: 305-310.
- Steffey KL, Armbrust EJ, 1991. Pest management systems for alfalfa insects, pp. 475-504. In D. Pimentel (ed.), CRC handbook of pest management in agriculture (2nd Ed.). CRC Press. Boca Raton, FL.
- Talwar N, 2015. Yonca Hortumlu Böceği (*Hypera postica* Gyll.) (Hyperinae: Curculionidae: Coleoptera)'nin Tropik İlişkisi, Yıllık Döngüsü, Mevsimsel Uykusu ve Zarar Olasılığı. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 3 (1): 9-13.
- Tuatay N, 1952. *Hypera postica* Gyll. “Yonca Hortumlu Böceği”. Bitki Koruma Bülteni, 4: 10-15.
- Tüik, 2018. Bitkisel Üretim İstatistikleri. https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&loc_ale=tr (Erişim tarihi: 24.09.2018).
- Yakhontov V, 1934. The Alfalfa Weevil (*Phytonomus varibilis* Hbst.). Proceedings Asia Institute of Cotton growing. Moscow & Tashkent. 238p, Russian.
- Whitworth J, and Schwarting, H, 2016. Kansas State University Department of Entomology Newsletter May 13 2016, Kansas. <http://entomology.k-state.edu/doc/extension-newsletters/2016/KINnumber10.pdf> (Erişim tarihi: 10.03.2018).

Origanum syriacum L. ve *Origanum majorana* L.'dan Elde Edilen Hidrosollerin Bazı Yabancı Ot Tohumlarına Biyoherbisidal Potansiyellerinin Belirlenmesi

Figen EFİL¹, İlhan ÜREMİŞ^{2*}

ÖZET: Hatalı kullanım sonucu çevre ve insan sağlığı üzerinde sorun yaratan sentetik kimyasalların yerine çevre dostu kontrol yöntemleri geliştirmek sürdürülebilir tarım için önemlidir. Bu çalışmada, *Origanum syriacum* (dağ kekiği) ve *O. majorana* (mercanköşk)'dan elde edilen hidrosollerin (0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8 ve 10 ml/petri dozlarında) *Amaranthus retroflexus* L. (kırmızı köklü tilki kuyruğu), *Portulaca oleracea* L. (semiz otu), *Physalis angulata* L. (fener otu), *Echinochloa colonum* (L.) Link. (benekli darıcan) ve *Solanum nigrum* L. (köpek üzümü) tohumlarının çimlenmesine olan etkisi araştırılmıştır. Çimlendirme çalışmalarında, her iki hidrosol en düşük dozunda (% 1), *S. nigrum* hariç tüm yabancı otların tohum çimlenmelerini ortalama % 50'nin altında engellenmiştir. En yüksek dozda (% 16) ise bu oran % 80'in üzerinde (*E. colonum* ve *P. oleracea* hariç) gerçekleşmiştir.

Anahtar kelimeler: *Origanum* spp., hidrosol, çimlenme, büyüme, engelleme

Determination of Bio-Herbicidal Potential of Hydrosols of *Origanum syriacum* L. and *Origanum majorana* L. on Some Weed Seeds

ABSTRACT: To develop environmentally friendly control methods to replace synthetic chemicals which may be misused and cause problems to environment and human health is important for sustainable agriculture. In this study, efficacies of hydrosols of *Origanum syriacum* L. (Syrian oregano) and *Origanum majorana* L. (sweet marjoram), at the doses of 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8 and 10 ml/petri, were tested on seed germination of *Amaranthus retroflexus* L. (redroot pigweed), *Portulaca oleracea* L. (common purslane), *Physalis angulata* L. (cutleaf groundcherry), *Echinochloa colonum* (L.) Link. (barnyard grass) and *Solanum nigrum* L. (black nightshade). As average, both plants' hydrosols at the lowest concentration (1%) inhibited germination of the all weeds, except *S. nigrum*, less than 50% The inhibition ratio was found more than 80% (except *E. colonum* and *P. oleracea*) at the highest concentration (% 16) used.

Key words: *Origanum* spp., hydrosol, germination, growing, inhibition

¹ Figen EFİL (Orcid ID: 0000-0001-5937-9244), Tarım ve Orman Bakanlığı, Çanakkale İl Müdürlüğü, Çanakkale, Türkiye

² İlhan ÜREMİŞ (Orcid ID: 0000-0002-4539-1354), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Hatay, Türkiye

*Sorumlu Yazar: İlhan ÜREMİŞ, e-mail: iuremis@yahoo.com

Geliş tarihi / Received: 02.04.2019

Kabul tarihi / Accepted: 10.05.2019

GİRİŞ

Yabancı otların kültür bitkisinde oluşturduğu zarar, yabancı ot ve kültür bitkisinin tür ve yoğunluğuna göre değişmekle birlikte ortalama % 31.62 ürün kaybına neden olmaktadır (Derke ve ark. 1994). Bu nedenle yabancı otların uygun yöntemlerle kontrol edilmesi gerekmektedir. Mücadelede başvurulan yöntemlerin başında genellikle kimyasal kullanımı gelmektedir. Bu yöntemin seçilmesinde kuşkusuz birçok etken etkili olmakla beraber, kısa zamanda sonuç alınması, maliyetinin az olması ve uygulama kolaylığı ilk akla gelenlerdir (Zimdahl, 2018). Ancak bu çözüm geçici olmakta ve doğal dengenin bozulması gibi istenmeyen olaylar gelişmektedir (Karaat ve ark., 1986). Ayrıca, yanlış seçilen ve yanlış zamanda uygulanan kimyasal ilaçlar ürünlerde kalıntı sorununu ortaya çıkarmaktadır. Bu sonuç, tarımsal ürünlerimizin ihraç edildiği noktalardan geri dönmeye neden olduğu gibi, insanlarda ve hayvanlarda kısa veya uzun dönemde geri dönüşümü olmayan sağlık sorunlarının da ana kaynağıdır (Büyükkurt ve ark., 2016). Bu nedenle kimyasal mücadeleye alternatif yöntemlerin bulunması ve uygulamaya aktarılması gerekmektedir (Uludag ve ark., 2018). Bu bağlamda bitki koruma sorunlarının çözümünde uçucu yağların kullanımı önemlidir (Azırak, 2002). Ancak, uçucu yağlar elde edildikten sonra balon içerisinde kalan ve hidrosol olarak adlandırılan sıvı genellikle atıldığı ancak bu hidrosollerin içerisinde hala uçucu yağ ve bazı allelokimyasalların kaldığı bilinmektedir (Kırimer ve ark., 2002).

Uçucu yağlar mikroorganizmalara, böceklerle ve yabancı otlara karşı doğrudan toksik etkiye sahip olduğu gibi caydırıcı hatta tozlanma için bazı durumlarda böcekleri cezbedici etkiye de sahiptirler (Üremiş ve ark., 2014; Büyükkurt

ve ark., 2016; Kaya ve ark., 2018). Mono-terpen, sesquiterpen ve fenollerin çok farklı karışımından oluşan uçucu yağlar farklı bitki gruplarından buhar distilasyonu yöntemi ile elde edilir ve bir çoğu Apiaceae, Lamiaceae, Myrtaceae ve Rutaceae familyasında yer alan aromatik bitki türlerinde bulunmaktadır. Özellikle Lamiaceae familyasında bulunan bitkilerin çoğu yüksek oranda (>% 2) uçucu yağ içermekte ve Türkiye'nin bu familyalarda bulunan pek çok türün gen merkezi durumunda olduğu bildirilmektedir (Ceylan, 1987; Işık ve ark., 2013).

Uçucu yağ içeren bitkilerin distilasyonu sırasında yan ürün olarak elde edilen solusyonlar; hidrolatlar, distilasyon suları veya yağ altı suları olarak da bilinirler. Hidrosoller önceleri herhangi bir şekilde değerlendirilmeden atılmaktayken, son yıllarda şifalı özelliklerinin keşfedilmesiyle ticari ürün haline gelmişlerdir. Gülsuyu, nane suyu, dereotu suyu gibi suların kullanımı çok eskilere dayanırken, kekik suyu, biberiye suyu, adaçayı suyu gibi suların ticaretteki kullanımları daha yenidir (Kırimer ve ark., 2002).

Uçucu yağ ve hidrosollerin geleneksel tarım yapılan alanlarda kimyasal mücadeleye alternatif olacağı, özellikle dünyada ve ülkemizde giderek önemi artan organik tarım alanlarında, yaygın olarak tarımı yapılan kültür bitkilerinde ve yaprağı yenen sebzelere kullanılabilirliği ile ilgili bir sonuca varılacağı düşünülmektedir (Uludag ve ark., 2017).

Çevre ve insan sağlığının korunabilmesi için sentetik kimyasallara alternatif çevre dostu mücadele yöntemlerinin geliştirilmesi tarımın sürdürülebilirliği açısından oldukça önemlidir. Çalışmada, *Origanum syriacum* L. (dağ kekiği) ve *Origanum majorana* L. (mercanköşk) 'dan elde edilen hidrosollerin tarım alanlarında sorun olan yabancı otlardan (Kadıoğlu ve ark., 1993; Orel,

1996; Uludağ ve Üremiş, 2000; Hançerli, 2017); *Amaranthus retroflexus* L. (kırmızı köklü tilki kuyruğu), *Echinochloa colonum* (L.) Link (benekli darıcan), *Portulaca oleracea* L. (semizotu), *Physalis angulata* L. (fener otu) ve *Solanum nigrum* L. (köpek üzümü) tohumlarının çimlenmesine etkisi belirlenmiş ve bu bileşiklerden biyo-herbisit olarak yararlanabilme potansiyeli araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Denemeler Hatay Mustafa Kemal Üniversitesinde yapılmıştır. Çalışmada kullanılan, yabancı otlardan; *Amaranthus retroflexus* L., *Echinochloa colonum* (L.) Link, *Physalis angulata* L., *Portulaca oleracea* L., *Solanum nigrum* L. tohumları tarım alanlarından toplanmıştır. Elde edilen tohumların dormansileri Buhler ve Hoffman (1999)'a göre kırılmış ve sonra çalışmada kullanılmaya kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Kurutulmuş *Origanum syriacum* L. (dağ kekiği) ve *Origanum majorana* L. (mercanköşk) bitkilerine ait hidrosoller mantolu ısıtıcılara yerleştirilen Neo-Clevenger aparatı kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla, 500 gram kurutulmuş bitki örneği 6 litrelik cam balonlara konulmuş, üzerine 4 litre su ilave edilerek mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiş ve 200 °C'de yaklaşık 180 dakika kaynatılmıştır. Neo-Clevenger'de toplanan uçucu yağlar alındıktan sonra balon içerisindeki su ve bitki öz suyundan oluşan karışım soğutulmuş bez torba içine konulmuş, süzülerek elde edilen hidrosol cam şişelere alınarak kullanılmaya kadar derin dondurucuda -18 °C'de saklanmıştır (Önen, 2003; Üremiş ve ark. 2009).

Çimlendirme Çalışmaları

Denemede kullanılacak olan tüm tohumlara yüzey sterilizasyonu uygulanmıştır. Uçucu

yağların uygulanacağı çimlendirme çalışmalarında, iki kat filtre kağıdına sahip sterilize edilmiş 9 cm'lik petrilere; sağlam görünümlü, dormansisi kırılmış 50 adet yabancı ot tohumu ekilmiştir. Hidrosoller, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8 ve 10 ml/ petri dozlarında uygulanmış ve daha sonra petriye uygulanan hidrosol miktarının üzeri saf su ile 10 ml'ye tamamlanmış ve parafilmle sarılmıştır (Dudai ve ark., 1999; Yıldırım, 2007). Kontrol olarak kullanılacak petrilere sadece 10 ml saf su konulmuştur.

Hazırlanan petriler çimlendirme kabinlerine yerleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan çimlendirme kabinleri; 12 saat 28 °C sıcaklık ve tamamen karanlık / 12 saat 32 °C sıcaklık, 8 saati % 33 ve 4 saati ise % 100 ışıklandırılmalı olarak ayarlanmıştır. Petrilerde kırmızı köklü tilki kuyruğu, benekli darıcan, fener otu, semizotu için 7. günde, köpek üzümü için 14. günde sayım yapılmış ve bu sayımlarda kök uzunluğu 0.5 cm'e ulaşan tohumlar çimlenmiş kabul edilerek petriden uzaklaştırılmıştır (Uygur, 1985). Kullanılan bileşiklerin çimlenme engelleme oranı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Çimlenme engelleme oranı (\%)} = [(K - U)/K] \times 100$$

K: Kontrolde çimlenme (adet)

U: Hidrosol uygulanan tohumlarda çimlenme (adet)

İstatistik Analizler

Denemeler 4 tekerrürlü ve 2 tekrarlı olarak, bölünmüş parseller deneme desenine göre kurulmuştur. Çalışmada ana parselleri hidrosoller, alt parselleri ise hidrosollerin dozları oluşturmuştur. Yapılan istatistik analize göre iki tekrarlama arasında istatistik olarak fark görülmediğinden veriler birleştirilerek kullanılmıştır. Çimlendirme ve büyüme çalışmalarından elde edilen veriler Arcsin transformasyonuna tabi tutulmuş (Zar, 1996)

olup, istatistiki analizler transformasyon uygulanan verilere uygulanmıştır. Elde edilen verilere SPSS istatistik programında (ANOVA) istatistiki analiz uygulanmış, elde edilen ortalama değerler arasındaki farklılıklara Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ($P \leq 0.05$) kullanılmış ve gruplandırılmıştır. Ayrıca, çimlendirme çalışmalarında; regresyon analizleri ile eğri tahminleri yapılmış, her uygulama için LD₅₀ (tohumların % 50'sini öldüren en düşük doz) değerleri hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Origanum syriacum L. ve *Origanum majorana* L. bitkilerinden elde edilen hidrosollerin farklı dozları ile yapılan uygulamalarda, uygulanan dozlar yabancı ot tohumlarının çimlenmelerini farklı oranlarda etkilemiştir. Yabancı ot tohumları üzerine yapılan uygulamaların tamamında tohum çimlenmesinin engellenme oranı uçucu yağın doz artışına paralel olarak artmış ve dozlar arasında istatistiki farklılıklar oluşmuştur (Çizelge 1).

Çizelge 1. *Origanum syriacum* ve *O. majorana* hidrosollerinin yabancı ot tohumlarının çimlenmelerine etkileri (%)

Yabancı otlar	Bitki hidrosolleri ve dozları (µl/petri)						
	<i>Origanum syriacum</i>						
	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
<i>A. retroflexus</i>	7.3 a*	9.9 a	10.3 a	21.1 b	39.9 c	99.0 d	99.0 d
	B**	A	A	A	A	C	C
<i>E. colonum</i>	31.0 a	37.3 ab	43.6 b	53.0 c	57.2 c	60.4 cd	67.1 d
	C	B	B	B	B	A	A
<i>P. angulata</i>	35.3 a	39.7 a	43.6 ab	51.7 b	67.6 c	80.9 d	81.5 d
	C	B	B	B	BC	B	B
<i>P. oleracea</i>	2.0 a	5.3 a	6.5 a	12.8 a	75.9 b	96.8 c	99.0 c
	A	A	A	A	C	C	C
<i>S. nigrum</i>	55.0 a	58.3 ab	65.2 bc	71.7 c	81.1 d	99.0 e	99.0 e
	D	C	C	C	C	C	C
	<i>Origanum majorana</i>						
<i>A. retroflexus</i>	7.8 a	14.5 a	14.73 a	19.3 a	47.9 b	81.4 c	85.1 c
	B	B	A	A	B	B	BC
<i>E. colonum</i>	36.4 a	42.1 a	46.7 ab	56.0 bc	66.0 cd	74.6 de	79.8 e
	C	C	B	B	C	B	B
<i>P. angulata</i>	37.0 a	40.8 a	44.2 a	56.0 b	63.5 b	88.1 c	91.8 c
	C	C	B	B	C	BC	BC
<i>P. oleracea</i>	0.0 a	8.1 a	7.8 a	14.9 ab	23.6 b	27.7 b	28.4 b
	A	A	A	A	A	A	A
<i>S. nigrum</i>	57.9 a	63.5 ab	69.1 bc	75.3 cd	83.2 d	99.0 e	99.0 e
	D	D	C	C	D	C	C

* Aynı satırda farklı küçük harflerle gösterilen ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre ($P \leq 0.05$) önem seviyesinde birbirinden farklıdır.

** Aynı sütunda aynı büyük harflerle gösterilen dozlar arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre ($P \leq 0.05$) bir fark yoktur.

Origanum syriacum'dan elde edilen hidrosollerle *A. retroflexus* tohumlarına yapılan uygulamalarda en düşük etki 0.25 ml/ petri doz uygulamasında (% 7.3), en yüksek etki 8 ve 10 ml/petri doz (% 99.0) uygulamasında elde edilmiştir. *O. majorana* hidrosolu ile yapılan uygulamalar sonucunda ise en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması (% 7.8), en yüksek etki 10 ml/petri doz (% 85.1) uygulamasıyla elde edilmiştir (Çizelge 1.). Hidrosollerin *A. retroflexus* tohumlarına yapılan uygulama dozları ile etki oranları arasındaki ilişkiye bakılarak LD₅₀ değerleri karşılaştırıldığında her iki hidrosolün birbirlerine yakın bir etki göstermelerine rağmen, *O. syriacum* hidrosolünün LD₅₀ değerinin 4.52 ml/petri dozunda etkili sonucu verdiği belirlenmiştir (Çizelge 2.). *Origanum syriacum*'dan elde edilen hidrosollerin farklı dozları ile *E. colonum* tohumlarına yapılan uygulamalarda en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 31.0) en yüksek etki 10 ml/petri doz (% 67.1) uygulamasıyla elde edilmiştir. *O. majorana* hidrosolu ile yapılan uygulamalarda ise en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 36.48), en yüksek etki ise 10 ml/petri (% 79.8) doz uygulamasında elde edilmiştir (Çizelge 1.). *Origanum syriacum* ve *O. majorana*'dan elde edilen hidrosollerle yapılan uygulamaların *E. colonum* tohumlarının çimlenmesinin engellenmesi üzerine etkisine bakılacak olursa her iki hidrosol uygulamalarında da doz artışı ile tohum çimlenmesini engelleme oranı artmış ve birbirlerine paralel sonuçlar elde edilmiştir. Hidrosollerin *E. colonum* tohumlarına yapılan uygulama dozları ile etki oranları arasındaki ilişkilere bakılarak LD₅₀ değerleri karşılaştırıldığında her iki hidrosolün birbirlerine yakın etki göstermelerine rağmen, *O. syriacum* hidrosolünün LD₅₀ değerinin 2.69 ml/petri dozunda etkili sonucu vermiştir (Çizelge 2.).

Origanum syriacum'dan elde edilen hidrosollerin farklı dozları ile *P. angulata* tohumlarına yapılan uygulamalarda en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 35.3), en yüksek etki ise 10 ml/petri doz (% 81.5) uygulamasıyla elde edilmiştir. *O. majorana* ile yapılan uygulamalarda ise en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 37.0), en yüksek etki ise 10 ml/petri doz (% 91.8) uygulamasıyla elde edilmiştir (Çizelge 1.). *Origanum syriacum* ve *O. majorana*'dan elde edilen hidrosollerle yapılan uygulamaların *P. angulata* tohumlarının çimlenmesinin engellenmesi üzerine etkisine bakılacak olursa her iki hidrosol uygulamalarında doz artışı ile tohum çimlenmesini engelleme oranı artmış ve birbirlerine paralel sonuçlar elde edilmiştir. Hidrosollerin *P. angulata* tohumlarına yapılan uygulama dozları ile etki oranları arasındaki ilişkilerine bakılarak LD₅₀ değerleri karşılaştırıldığında her iki hidrosolün birbirlerine yakın etki göstermelerine rağmen *O. syriacum* hidrosolünün LD₅₀ değerinin 2.87 ml/petri dozunda etkili sonucu verdiği saptanmıştır (Çizelge 2.).

Origanum syriacum'dan elde edilen hidrosollerin farklı dozları ile *P. oleracea* tohumlarına yapılan uygulamalarda en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 2.0), en yüksek etki ise 10 ml/petri doz (% 99.0) uygulamasıyla elde edilmiştir. *O. majorana* hidrosolu ile yapılan uygulamalarda ise en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması ile (% 0.0), en yüksek etki ise 10 ml/petri doz (% 28.5) uygulamasıyla elde edilmiştir (Çizelge 1.). *Origanum syriacum* ve *O. majorana*'dan elde edilen hidrosollerle yapılan uygulamaların *P. oleracea* tohum çimlenmesini engellemesi üzerine etkisine bakılacak olursa her iki hidrosol uygulamalarında doz artışı ile birlikte bu oran artmıştır. Ancak *O. syriacum* hidrosol uygulamalarının tohum çimlenmesini engelleme oranı dozlara göre % 2 - 99 arasında değişirken, *O.*

majorana hidrosolu doz uygulamaları sonucu çimlenmeyi engelleme oranı % 0 - 28 arasında değişmiştir. Buna göre *O. syriacum* hidrosolunun tohum çimlenmesini engelleme oranı *O. majorana* hidrosolundan daha etkili bulunmuştur. Hidrosollerin *P. oleracea* tohumlarına yapılan uygulama dozları ile etki oranları arasındaki

ilişkilerine bakılarak LD₅₀ değerleri karşılaştırıldığında *O. syriacum* hidrosolu *O. majorana* hidrosolunda daha etkili bulunmuştur. *O. syriacum* hidrosolunun LD₅₀ değerinin 3.86 ml/petri dozunda en etkili sonucu verdiği belirlenmiştir (Çizelge 2.).

Çizelge 2. Yabancı ot tohumlarının çimlenmesinde uygulama dozu ile farklı uygulamaların etkileri arasındaki ilişki ve LD₅₀ değerleri

Yabancı Otlar	Uygulamalar	R ²	Denklem	LD ₅₀	Eğri Tahmini
<i>A. retroflexus</i>	<i>O. syriacum</i>	0.80	Y = -27.989 + 17.239 (x)	4.52	Linear
	<i>O. majorana</i>	0.74	Y = -18.247 + 14.241 (x)	4.89	Linear
<i>E. colonum</i>	<i>O. syriacum</i>	0.60	Y = 64.081 + (-38.016) / (x)	2.69	Inverse
	<i>O. majorana</i>	0.73	In(Y) = ln 33.017 + 0.415 ln(x)	2.70	Power
<i>P. angulata</i>	<i>O. syriacum</i>	0.73	ln(Y) = ln 30.632 + 0.464 ln (x)	2.87	Power
	<i>O. majorana</i>	0.80	Y = 20.593 + 9.940 (x)	2.96	Linear
<i>P. oleracea</i>	<i>O. syriacum</i>	0.64	Y = -23.785 + 54.547 ln (x)	3.86	Logaritmik
	<i>O. majorana</i>	0.34	Y = -2.884 + 15.364 ln (x)	31.24	Logaritmik
<i>S. nigrum</i>	<i>O. syriacum</i>	0.76	In(Y) = 3.857 + 0.109 (x)	0.50	Growth
	<i>O. majorana</i>	0.72	Y = 48.425 + 7.437 (x)	0.21	Linear

Origanum syriacum ve *O. majorana*'dan elde edilen hidrosollerin farklı dozları ile *S. nigrum* tohumlarına yapılan uygulamalarda, dozların tamamı *S. nigrum* tohumlarının çimlenmesini farklı oranlarda etkilemiştir. Burada yapılan uygulamaların tamamında etki oranı doz artışına paralel olarak artmış ve dozlar arasında istatistiksel farklılıklar oluşmuştur. *O. syriacum* hidrosolu ile yapılan uygulamalar neticesinde en düşük etki 0.25 ml/petri doz uygulaması (% 55.0), en yüksek etki 8 ve 10 ml/petri doz (% 99.0) uygulamasıyla elde edilmiştir (Çizelge 1.). *O. majorana* hidrosolu ile yapılan uygulamalarda en düşük etkiyi 0.25 ml/petri doz uygulaması (% 57.9), en yüksek etki 8 ve 10 ml/petri doz (% 99.0) uygulamasıyla elde edilmiştir. *Origanum syriacum* ve *O. majorana*'dan elde edilen hidrosollerle yapılan uygulamaların *S.*

nigrum tohumlarının çimlenmesinin engellenmesi üzerine etkisine bakılacak olursa her iki hidrosol uygulamalarında doz artışı ile tohum çimlenmesini engelleme oranı da artmış ve birbirlerine paralel sonuçlar elde edilmiştir. Hidrosollerin *S. nigrum* tohumlarına yapılan uygulama dozları ile etki oranları arasındaki ilişkilerine bakılarak LD₅₀ değerleri karşılaştırıldığında *O. majorana* hidrosolunun LD₅₀ değerinin 0.21 ml/petri dozunda en etkili sonucu verdiği bulunmuştur (Çizelge 2.).

Bu çalışmada *Origanum syriacum* hidrosolu *Solanum nigrum*, *Physalis angulata* ve *Echinochloa colonum*'a ortalama \geq % 50 etki sağlarken *A. retroflexus* ve *P. oleracea*'ya engelleyici etki ise % 40 oranında tespit edilmiştir uygulama dozunun artmasına paralel olarak, yabancı ot tohumlarında çimlenmeyi engelleyici

etki de yüksek sonucu ulaştıklarını vurgulamışlardır. Benzer bir sonuç Mukhopadhyay ve ark. (1995)' tarafından da bildirilmiştir. Hidrosoller uçucu yağlarla birlikte elde edilmekte, hidrosollerin tarım alanlarında doğrudan herbisit olarak kullanılabilirliği uygun formülasyon ve uygulama tekniklerinin bulunmasına bağlıdır (Dudai ve ark., 1999). Hidrosoller son yıllarda yabancı ot mücadelesinde kullanılmaya da başlamış ve böylece farklı bir kullanım alanı ortaya çıkmıştır (Kırimer ve ark., 2002). Bitkisel kökenli uçucu yağların üretimi sırasında elde edilen hidrosollerin genel özellikleri göz önüne alınarak bu konuyla ilgili laboratuvar, sera ve özellikle tarla çalışmalarının arttırılmasına gerekli önem verilmesi uygun olacaktır.

SONUÇ

Yabancı otlara karşı hidrosol uygulaması ile ilgili Türkiye'de yapılan herhangi bir çalışmaya ulaşamadığından çalışmanın Türkiye için bir ilk olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonuçları da dikkate alınarak hidrosollerin geleneksel tarım yapılan alanlarda yabancı otlara karşı kimyasal mücadeleye alternatif olabileceği, özellikle tüm dünyada önemi giderek artan organik tarım alanlarında ve herbisit uygulama sıkıntısının yoğun görüldüğü yaprağı yenen sebzelere karşı kullanılabilirliği mümkün olabilir. Ancak bu ve benzeri temel çalışma verilerinin uygulamaya aktarılabilmesinin çok disiplinli çalışmalar ile mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca burada hidrosolleri kullanılan bitkiler hedef bitki gruplarının yoğun olduğu yerlerde solarizasyon uygulamalarının etkisini arttırmada kullanılabilmesi konusu da araştırılmalıdır. Benzer durum hidrosolleri kullanılan bitki artıklarının malç materyalleri olarak kullanımında da geçerli olacaktır.

TEŞEKKÜR

Çalışmayı destekleyen MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (MKÜ-BAP 1101 Y 0117) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Arminante F, De Falco E, De Feo V, De Martino L, Mancini E, Quaranta E, 2006. Allelopathic activity of essential oils from Mediterranean Labiatae. I. International Symposium on the Labiatae: Advances in Production, Biotechnology and Utilisation. 347-360 s. 22-25 February, Sanremo-Italy.
- Azırak S, 2002. Bazı Uçucu Yağ Bitkilerinin ve Aromakimyasalların Yabancı Ot Türlerinin Çimlenmesi Üzerine Allelopatik Etkisi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Buhler DD, Hoffman ML, 1999. Andersen's Guide to Practical Methods of Propagating Weeds and Other Plants. Weed Science Society of America, 2nd Edition, p 248, Allen Press, USA.
- Büyükkurt N, Uludağ A, Üremiş İ, 2016. "Türkiye'de allelopati çalışmalarına geçmişten geleceğe bir bakış. Uluslararası Katılımlı VI. Bitki Koruma Kongresi, 818 s, 5-8 Eylül 2016, Konya.
- Ceylan A, 1987. Tıbbi Bitkiler II (Uçucu Yağ içerenler). Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Ofset Basımevi, No: 481, İzmir.
- Derke EC, Dehwe HW, Weber A, 1994. Crop Production and Crop Protection. P 808, Elsevier, UK.
- Dudai N, Poljakoff-Mayber A, Mayer AM, Putievsky E, Lerner HR, 1999. Essential Oils, as Allelochemicals and Their Potential Use as Bioherbicides. J. Chem. Ecol., 25:1079-1089.
- Hançerli L, 2017. Çukurova Bölgesi Mısır Ekim Alanlarında Önemli Yabancı Ot Türlerinin Belirlenmesi ve Bunların Mücadelesinde Kullanılabilecek Örtücü Bitki Türlerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Işık A, Arslan M, Efil F, Üremiş İ ve Uludağ A, 2013. Uçucu yağların Türkiye’de yabancı ot mücadelesinde kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi. I. Bitki Koruma Ürünleri ve Makineleri Kongresi, 229-241s, 2-5 Nisan 2013, Antalya.
- Kadıoğlu İ, Uluğ E, Üremiş İ, 1993. Akdeniz bölgesi pamuk ekim alanlarında görülen yabancı otlar üzerinde araştırmalar. Türkiye I. Herboloji Kongresi, 151-156 s, 3-5 Şubat 1993, Adana.
- Karaat Ş, Güven MA, Mart C, 1986. Güneydoğu Anadolu bölgesinde yabancıotların zararına yaşayan böcek türleri üzerine ilk incelemeler. Türkiye I. Biyolojik Mücadele Kongresi, 186-194 s, 12-14 Şubat 1986, Adana.
- Kaya K, Sertkaya E, Uremis I, Soylu S, 2018. Determination of Chemical Composition and Fumigant Insecticidal Activities of Essential Oils of Some Medicinal Plants Against The Adults of Cowpea Weevil, *Callosobruchus maculatus*. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni., Tarım ve Doğa Dergisi, 21(5): 708-714.
- Kırimer N, Arslan Ö, Başer KHC, 2002. Yağaltı sularının kimyasal bileşimi. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, 264-274 s, 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir.
- Mukhopadhyay SK, Mondal DC, Hossain A, Dasgupta MK, Ghosh DC, Gupta DD, Majumdar DK, Chattopadhyay GN, Ganguli PK, Munsu PS, Bhattacharya D, 1995. Possible production of plant herbicides from *Eucalyptus*. The National Symposium on Sustainable Agriculture in Sub-humid Zone, 281-285 s, November 1995, Sriniketan, West Bengal, India.
- Orel E, 1996. Çukurova Bölgesi Buğday ve Mısır Ekim Alanlarında Bazı Ekolojik Faktörlerin Göstergesi Olabilecek Yabancı Ot Türlerinin Saptanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Önen H, 2003. Bazı Bitkisel Uçucu Yağların Biyoherbisidal Etkileri. Türkiye Herboloji Derg., 6(1): 39-47.
- Penuelans J, Ribas-Carbo M, Giles L, 1996. Effects of Allelochemical on Plant Respiration and Oxygen Isotope Fractionation in Plant Tissues. (Eds., Janick J, Simon JE), New Crops. Wiley, New York.
- Tworowski T, 2002. Herbicide Effects of Essential Oils. Weed Sci., 50: 425-431.
- Uludağ A, Üremiş İ, 2000. A perspective on weed problems in cotton in Turkey. The Inter-Regional Cooperative Research Network on Cotton, A joint Workshop and Meeting of the All Working Groups, 194-199 s, 20-24 September 2000, Adana-Turkey.
- Uludağ A, Uremis I, Rusen M, Tursun N, 2017. Possible Uses of Allelopathy in Weed Control in Organic Farming in Turkey. Acta Herbologica, 26(2): 87-93.
- Uludağ A, Uremis I, Arslan M, 2018. Biological Weed Control, Non-Chemical Weed Control, (Eds.: Jabran, K, Chauhan BS, pp 115-132, Academic Press, UK.
- Uygur FN, 1985. Untersuchungen Zu Art und Bedeutung der Verunkrautung in der Cukurova unter Besonderer Berücksichtigung von *Cynodon dactylon* (L.) Pers. und *Sorghum halepense* (L.) Pers. PLITS, 1985/3 (5) 169p, Josef Margraf, Stuttgart, Germany.
- Uremis I, Arslan M, Sangun MK, 2009. Herbicidal Potential of Essential Oils on The Germination of Some Problem Weeds. Asian J. Chem., 21(4): 3199-3210.
- Üremiş İ, Arslan M, Yıldırım AE, Soylu S 2014. Bazı kekik uçucu yağlarının yabancı ot mücadelesinde toprak fumigantı olarak kullanılabilme olanaklarının belirlenmesi. Türkiye V. Bitki Koruma Kongresi, 380 s, 3-5 Şubat 2014, Antalya.
- Yıldırım BK, 2007. Bazı Bitkisel Kökenli Uçucu Yağların Bioherbisidal Etkilerinin Araştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Zar JH, 1996. Biostatistical Analysis. 3rd ed., 662p., Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Zimdahl RL, 2018. Fundamentals of Weed Science, 5th Edition, 758p, Academic Press, UK.

Defne (*Laurus nobilis* L.) ve Zahter (*Thymbra spicata* L.) Uçucu Yağlarının Farklı Konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) Üzerine Fumigant Etkilerinin Araştırılması

Mehmet Ali KIRPIK¹, Pınar AKSU KILIÇLE^{1*}, Yağmur YILDIZ ASKER¹

ÖZET: Bu çalışmada Defne (*Laurus nobilis* L.) ve Zahter (*Thymbra spicata* L.) uçucu yağlarının farklı konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) üzerine fumigant etkileri araştırılmıştır. Bitkilerin yaprak kısımları uygun şartlarda kurutulup su buhar distilasyonu ile uçucu yağları elde edildi. *L. nobilis* (12.5, 25, 50, 100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$) ve *T. spicata* (12.5, 25, 50, 100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$) aseton (150 $\mu\text{l L}^{-1}$) ile çözülerek *R. dominica* ve *O. surinamensis* türleri için belirlenen süre ve dozlarda uygulandı. *R. dominica* için kurulan deney düzeneğinde, *L. nobilis* için uygulanan ilk doz herhangi bir madde uygulanmayan negatif kontrolle benzer sonuçlar gösterirken, doz ve zaman artışına bağlı olarak ölüm sayılarının arttığı görüldü ve 100 $\mu\text{l L}^{-1}$ lik dozda 24 saat sonunda %100 fumigant toksisite kaydedildi. Aynı böcek türü için *T. spicata* uygulaması sonucunda da benzer sonuçlar görülürken en yüksek doz 24 saat sonunda %100 fumigant toksisite gösterdi. Diğer bir depo zararlısı olan *O. surinamensis* için de aynı bitki uçucu yağları ve dozları kullanılarak bu tür içinde benzer sonuçlar kaydedildi. Elde edilen veriler neticesinde önemli depo zararlılarından olan *R. dominica* ve *O. surinamensis* için bitki uçucu yağ ve bileşenleri sentetik pestisitlerin kullanımının azaltılması amacıyla kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: *Laurus nobilis* L., *Thymbra spicata* L., *Rhyzopertha dominica*, *Oryzaephilus surinamensis*, Fumigant etki

Investigation of Fumigant Effects of Laurel (*Laurus nobilis* L.) and Zahter (*Thymbra spicata* L.) Essential Oils in Different Concentrations on *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) and *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae)

ABSTRACT: In this study, fumigant effects were investigated of Laurel (*Laurus nobilis* L.) and Zahter (*Thymbra spicata* L.) essential oils in different concentrations on *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) and *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae). For each insect species separately for *R. dominica* and *O. surinamensis* species, 12 groups were formed in each group as 20 insects. These groups were the control group, solvent control group (150 $\mu\text{l L}^{-1}$) include five different doses for *L. nobilis*. essential oils group (12.5, 25, 50, 100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$) include five different doses for *T. spicata* essential oils group (12.5, 25, 50, 100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$). In the experimental setup for *R. dominica*, familiar results were obtained from *L. nobilis* with negative group, and solvent solution group, but mortality increased depend on increase in time and concentration. At the end of 24 hours, 100% fumigant toxicity was recorded in 100 $\mu\text{l L}^{-1}$ solution. Similar results were obtained with the *T. spicata* application for the same insect species, with the highest concentration showing 100% fumigant toxicity after 24 hours. Similar results were recorded for *O. surinamensis* another storage pest, using the same plant essential oils and concentrations. As a result of the data obtained from the plant essential oil and its components, for *R. dominica* and *O. surinamensis* can be used instead of synthetic pesticides.

Key words: *Laurus nobilis* L., *Thymbra spicata* L., *Rhyzopertha dominica*, *Oryzaephilus surinamensis*, Fumigant effect

¹ Mehmet Ali KIRPIK (Orcid ID: 0000-0003-0156-8127), Pınar AKSU KILIÇLE (Orcid ID: 0000-0002-3567-5775), Yağmur YILDIZ ASKER (Orcid ID: 0000-0003-0635-0098), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kars

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Pınar AKSU KILIÇLE e-posta: pinar-aksu@hotmail.com

Geliş tarihi / Received: 28.11.2018

Kabul tarihi/Accepted: 14.03.2019

GİRİŞ

Tahıllar depolama aşamasındayken ambarlarda meydana gelebilecek olası fiziksel koşulların yanı sıra yüksek oranda böcek, akar ya da farelerden kaynaklı kayıplara uğramaktadır. Olası mikrobiyel faaliyetlerinde etkisiyle ambarlardaki zararlar daha büyük orana ulaşmaktadır. Dünya Sağlık Örgütüne göre, tüm dünyada depolanmış ürünlerde ambar zararlıları tarafından meydana gelen kayıpların yaklaşık olarak yılda %20 kayba neden olduğu bildirilmiştir. Bu oran Avrupa ve Kuzey Amerika gibi gelişmiş ülkelerde %10 oranında iken; Asya ve Afrika gibi gelişmekte olan ülkelerde %30 oranına kadar çıkabilmektedir (Hills, 2002). Ambar zararlıları bulaştıkları depolanmış ürünlerden beslenerek bu ürünlerin hem ağırlık kayıplarına hem de kalite ve besin değerlerinde kayıplara neden olmaktadır. Aynı zamanda ürünlerde ambar zararlılarının vücut kalıntıları ya da larva ve yumurta gibi kısımların ürünlere bulaşmasının insanlarda tüketim sonucunda birçok sağlık sorununa sebep olduğu bilinmektedir (Boxall, 2001; Ferizli ve Emekçi, 2010). Ülkemiz çok sayıda depolanmış ürün zararlısının gelişimi için uygun iklim koşulları sunduğundan mevcut kayıpların en aza indirilmesi için gerekli bir takım önlemlerin alınması gerekmektedir. Ülkemizde özellikle tahıllarda önemli kayıplara neden olan türler arasında, çalışma materyalimiz olan *Rhyzopertha dominica* ve *Oryzaephilus surinamensis* türleri de yer almaktadır (Emekçi ve Ferizli; 2000). *R. dominica*, esmer kırmızı renkli yaklaşık olarak 2.5-3 mm boya sahip depolarda önemli kayıplara sebep olan ambar zararlılarından biridir (TAGEM, 2008). *O. surinamensis* L. (Coleoptera: Silvanidae), erginleri ince, uzun, yassı şekilli kırmızıdan koyu kahverengiye değişen renkte yaklaşık olarak 2.5 – 3 mm. boyunda dünya çapında meydana gelen önemli depolanmış tahıl zararlılarından biridir (Rossiter ve ark., 2001; Hashem ve ark., 2012). Depo

zararlılarına karşı klorpirifosmetil, pirimifosmetil, deltametrin, metil bromür ve fosfin gibi çok sayıda sentetik insektisit kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sentetik insektisitlerin yoğun kullanımı, depolanmış tahıl böceklerinin böcek öldürücülere karşı direncinin gelişmesine ve hedef olmayan farklı türlerinde bilinçsizce ortadan kalkmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda da böcek ilacı kalıntıları tüketicilerin sağlığını da olumsuz etkilemektedir (Champ ve Dyte, 1976; Richard ve Bruce, 1990; Subramanyam ve Hagstrum, 1995; White ve Leesch, 1995; Srivastava ve Singh, 2002). Bu endişeler nedeniyle, her geçen gün kimyasal böcek ilaçlarına alternatif olarak kullanılan doğal bileşenlere ilgi artmaktadır. Böcek zararlılarını kontrol etmek için bitkileri kullanmanın uzun bir geçmişi vardır (Belmain ve ark., 2001) ve depolanmış ürün böceklerini kontrol etmek için bitkiler ve bu bitkilerin bileşenleri hakkında geniş bir bilgi birikimi vardır (Nawrot ve Harmatha, 1994; Isman, 2006; Golop ve ark., 1999). Yaklaşık olarak 1535 bitkinin tarım zararlısı olan böcekler üzerinde çeşitli etkilere sahip olduğu bildirilmektedir (Prakash ve Rao 1996; Ahmed ve Grainge, 1998) Uçucu yağlar, bitkilerin yaprak, gövde ya da tohum gibi kısımlarından buhar distilasyon yöntemiyle kolaylıkla elde edilebilmektedir. Elde edilen uçucu yağlar memeliler için düşük toksisiteye sahipken, depo zararlıları için yüksek düzeyde toksisiteye göstermektedir (Shaaya ve ark., 1997).

Dünya üretiminin yaklaşık olarak %90'ı ülkemiz tarafından karşılanan defne (*Laurus nobilis* L.) tıbbi-aromatik bitkiler arasındadır. Defne uçucu yağı, gıda endüstrisinde koruyucu ve aroma verici olarak kullanımının yanında böcek kovucu olarak da kullanılmaktadır (Erden, 2005; Kaurinovic ve ark., 2010; Marques ve ark., 2016).

Etken maddesi carvacrol ve thymol olan *Thymbra spicata*'nın (zahter) birçok kullanım

alanı ve özelliği bulunmaktadır. Tıp ve eczacılıkta antibakteriyel ve antifungal özellikleri nedeniyle kullanımının yanı sıra ambar zararlıları ile mücadele, böcek kovucu veya öldürücü olarak ya da nematod mücadelesinde etkili olduğu bilinmektedir (Başer, 2001; Sarı ve Oğuz, 2002).

Yapılan bu çalışma ile Defne (*L. nobilis* L.) ve Zahter (*T. spicata* L.) uçucu yağlarının farklı konsantrasyonlarda *R. dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *O. surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) üzerine fumigant etkileri değerlendirildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Böceklerin Temini ve Yetiştirilme Koşulları

Denemede kullanılan *R. dominica* ve *O. surinamensis* erginleri İğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü'nde bulunan stok kültürlerinden temin edildi. Böcekler Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Entomoloji Araştırma Laboratuvarına canlı ve hasar almamış şekilde getirildi. Laboratuvara getirilen *R. dominica* ve *O. surinamensis* türlerinden tek yaşta populasyonlar elde etmek için 5 litrelik kavanozlar üçte iki oranında temiz buğday ile doldurulup ergin dişi ve erkekler 48 saat süreyle bu kavanozlar içine alınarak yumurtlamaya bırakıldı. Kavanozların ağızları paket lastiği yardımıyla tül ile kapatılıp ve $27\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta karanlık odada muhafaza edildi. 48 saat sonunda ergin bireyler kavanozlardan uzaklaştırılarak sadece yumurtaların kalması sağlandı. Bu kültürler inkübe edilerek 45 gün içerisinde yeni nesil ergin bireylerin ortaya çıkması beklendi.

Bitkilerin Temini ve Uçucu Yağlarının Elde Edilmesi

Zahter (*Thymbra spicata* L.) ve defne (*Laurus nobilis* L.) bitkileri Adana bölgesinden toplanıp Biyoloji bölümü Botanik Anabilim Dalı Öğretim Üyeleri tarafından teşhisleri yapıldıktan sonra bitkilerin yaprak kısımları oda

sıcaklığında, karanlık bir ortamda kurutulup toz haline getirildi. Öğütülen örnekler 500 ml'lik balon joje içerisine 40 gr bitki ve 400 ml distile su koyularak yaklaşık 3.5- 4 saat Non-Asbestos marka clevenger cihazı ile su buharı distilasyonuna tabi tutuldu. 4 saat sonunda çıkarılan uçucu yağ toplama kabına alınarak çalışmada kullanılmak üzere koyu renk cam kavonozda $+4^{\circ}\text{C}$ 'de saklandı.

Çalışmada kullanılmak üzere defne ve zahter uçucu yağları için aseton ile %10 bitki uçucu yağ içerecek şekilde stok hazırlandı. Hazırlanan stok içerisinde belirlenen dozlar pipet yardımıyla çekilerek çalışmada kullanıldı.

Deneme Gruplarının Oluşturulması

R. dominica için her bir grupta 20 adet böcek olacak şekilde kontrol grubu, çözücü kontrol ($150\ \mu\text{l L}^{-1}$), *L. nobilis* L. (12.5, 25, 50, 100, $150\ \mu\text{l L}^{-1}$), *T. spicata* (12.5, 25, 50, 100, $150\ \mu\text{l L}^{-1}$), 12 grup oluşturuldu. Kontrol grubundaki böcekler herhangi bir madde eklenmemiş, önceden steril edilmiş tahıllarla beslendi. Diğer gruplar için ise cam tüplere (65 ml) önceden steril edilmiş 10 gr buğday ve cam tüpte 20 ergin böcek olacak şekilde hazırlandı. Whatman filtre kâğıdından kesilen 20 mm çapında diskler toplu iğne vasıtasıyla cam tüpün kapaklarına sabitlendi ve her bir grup için belirlediğimiz dozlardaki uçucu yağlar pipet yardımıyla alınarak filtre kâğıdına emdirildi. Kapaklar cam tüplerin üzerine kapatılarak tüm tüpler 25°C 'de muhafaza edildi. Denemeler tesadüf blokları deneme desenine göre kurulup 24 saat boyunca inkübe edildi. Yirmi dört saat sonunda ilk ölüm sayımları yapılarak, ölü böcekler uzaklaştırılıp sağlıklı böcekler içerisinde uçucu yağ içermeyen yeni 65 ml'lik cam tüplere aktarılarak yukarıda belirtilen koşullarda tutuldu. Ölüm oranları 24 saat aralıklar ile yedi gün süreyle kayıt altına alındı.

O. surinamensis için her bir grupta 20 adet böcek olacak şekilde kontrol grubu, çözücü kontrol ($150\ \mu\text{l L}^{-1}$), *L. nobilis* L. (12.5, 25, 50,

100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$), *T. spicata* (12.5, 25, 50, 100, 150 $\mu\text{l L}^{-1}$) 2 grup oluşturuldu. Kontrol grubundaki böcekler herhangi bir madde eklenmemiş, önceden steril edilmiş tahıllarla beslendi. Diğer gruplar için ise cam tüplere (65 ml) önceden steril edilmiş 10 gr buğday ve cam tüpte 20 ergin böcek olacak şekilde hazırlandı. Whatman filtre kâğıdından kesilen 20 mm çapında diskler toplu iğne vasıtasıyla cam tüpün kapaklarına sabitlendi ve her bir grup için belirlediğimiz dozlardaki uçucu yağlar pipet yardımıyla alınarak filtre kâğıdına emdirildi. Kapaklar cam tüplerin üzerine kapatılarak tüm tüpler 25 °C'de muhafaza edildi. Denemeler tesadüf blokları deneme desenine göre kurulup 24 saat boyunca inkube edildi. Yirmi dört saat sonunda ilk ölüm sayımları yapılarak, ölü böcekler uzaklaştırılıp sağlıklı böcekler içerisinde uçucu yağ içermeyen yeni 65 ml'lik cam tüplere aktararak yukarıda belirtilen koşullarda tutuldu. Ölüm oranları 24 saat aralıklarla yedi gün süreyle kayıt altına alındı.

İstatistiksel Analiz

Oluşan değerler SPSS (16.020) - Kruskal-Wallis Testiyle analiz edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Defne uçucu yağı iki farklı depo zararlısına karşı fumigant olarak değerlendirildi. Sonuçlara bakıldığında *R. dominica* üzerine 25 $\mu\text{l L}^{-1}$ 'lik dozda defne uçucu yağı uygulandıktan ilk 24 saat sonunda ortamda bulunan böceklerin yarısının öldüğü, 100 $\mu\text{l L}^{-1}$ 'lik dozda ise deneme grubundaki tüm böceklerin öldüğü gözlemlendi (Çizelge 1). Defne uçucu yağının bir

başka depo zararlısı olan *O. surinamensis* üzerinde test edilmesi ile 24 saat sonunda 100 $\mu\text{l L}^{-1}$ 'lik dozda benzer şekilde tüm deneme grubundaki böcekleri öldürdüğü gözlemlendi (Çizelge 3). Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde çalışılan böcek türleri için LD₅₀'nin 50-100 $\mu\text{l L}^{-1}$ arasında olduğu görüldü. Zahter uçucu yağında iki farklı depo zararlısına karşı fumigant olarak değerlendirildi. Sonuçlara bakıldığında *R. dominica* üzerine 50-100 $\mu\text{l L}^{-1}$ doz arasındaki değerlerde zahter uçucu yağı uygulandıktan sonra ilk 24 saat sonunda ortamda bulunan böceklerin yarısını öldüğü gözlemlendi. 150 $\mu\text{l L}^{-1}$ 'lik dozda ise deneme grubundaki tüm böceklerin öldüğü gözlemlendi (Çizelge 2). Zahter uçucu yağının bir başka depo zararlısı olan *O. surinamensis* üzerinde test edilmesi ile 24 saat sonunda 100 $\mu\text{l L}^{-1}$ 'lik dozda benzer şekilde tüm deneme grubundaki böcekleri öldürdüğü gözlemlendi (Çizelge 4). Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde çalışılan böcek türleri için LD₅₀ değerinin 50-100 $\mu\text{l L}^{-1}$ arasında olduğu söylenebilir (Çizelge 4). Defne ve zahter uçucu yağlarının çalışmadaki depo zararlılarına olan fumigant etkileri değerlendirildiğinde hem doz hem de süre artışına paralel olarak ölüm oranlarında artış gözlemlendi (Çizelge 1-4). Bu durum başka bir depo zararlısı olan *Sitophilus oryzae* için *Clerodendrum inerme* L. (Verbenaceae), *Withania somnifera* L. (Solanaceae), *Gliricidia sepia* L. (Fabaceae), *Cassia tora* L. (Caesalpiniaceae), *Eupatorium odoratum* L. (Asteraceae) ve birçok bitkisel böcek öldürücü için de bildirilerek yapılan bu çalışma ile örtüşmektedir (Yankanchi ve Gadache, 2010).

Defne (*Laurus nobilis* L.) ve Zahter (*Thymbra spicata* L.) Uçucu Yağlarının Farklı Konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) Üzerine Fumigant Etkilerinin Araştırılması**Çizelge 1.** *R. dominica* türü üzerine farklı dozlarda *L. nobilis* uçucu yağının sekiz gün süre ile fumigant etkisi

	<i>L. nobilis</i> 12.5µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 25 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 50 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 100 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 150 µl L ⁻¹	Aseton 150 µl L ⁻¹	Kontrol	P
1. gün	1	10	10	20	20	-	-	0.000*
2. gün	2	2	4	-	-	-	-	0.024*
3. gün	-	2	3	-	-	-	-	0.001*
4. gün	2	2	-	-	-	-	-	0.043*
5. gün	1	1	3	-	-	-	-	0.109
6. gün	1	-	-	-	-	-	-	
7. gün	1	1	-	-	-	-	-	
8. gün	-	-	-	-	-	-	-	

p>0.05 gruplar arası fark önemsiz, * p< 0.01 gruplar arası fark önemli.

Çizelge 2. *R. dominica* türü üzerine farklı dozlarda *T. spicata* uçucu yağının sekiz gün süre ile fumigant etkisi

	<i>T. spicata</i> 12.5µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 25 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 50 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 100 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 150 µl L ⁻¹	Aseton 150 µl L ⁻¹	Kontrol	P
1. gün	-	-	-	15	20	-	-	0.018*
2. gün	-	-	1	3	-	-	-	0.298
3. gün	-	1	-	1	-	-	-	0.601
4. gün	-	1	1	1	-	-	-	
5. gün	-	-	-	-	-	-	-	
6. gün	-	-	-	-	-	-	-	
7. gün	-	1	-	-	-	-	-	
8. gün	-	-	1	-	-	-	-	

p>0.05 gruplar arası fark önemsiz, * p< 0.01 gruplar arası fark önemli.

Çizelge 3. *O. surinamensis* türü üzerine farklı dozlarda *L. nobilis* uçucu yağının sekiz gün süre ile fumigant etkisi

	<i>L. nobilis</i> 12.5 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 25 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 50 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 100 µl L ⁻¹	<i>L. nobilis</i> 150 µl L ⁻¹	Aseton 150 µl L ⁻¹	Kontrol	P
1. gün	-	1	1	20	20	1	-	0.002*
2. gün	-	-	1	-	-	-	-	
3. gün	-	-	2	-	-	-	1	
4. gün	-	-	3	-	-	-	-	
5. gün	1	-	-	-	-	-	-	
6. gün	1	1	1	-	-	-	-	
7. gün	-	-	-	-	-	-	-	
8. gün	-	-	-	-	-	-	-	

p>0.05 gruplar arası fark önemsiz, * p< 0.01 gruplar arası fark önemli.

Defne (*Laurus nobilis* L.) ve Zahter (*Thymbra spicata* L.) Uçucu Yağlarının Farklı Konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) ve *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae) Üzerine Fumigant Etkilerinin AraştırılmasıÇizelge 4. *O. surinamensis* türü üzerine farklı dozlarda *T. spicata* uçucu yağının sekiz gün süre ile fumigant etkisi

	<i>T. spicata</i> 12.5 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 25 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 50 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 100 µl L ⁻¹	<i>T. spicata</i> 150 µl L ⁻¹	Aseton 150 µl L ⁻¹	Kontrol	P
1. gün	-	1	1	20	20	1	-	0.002*
2. gün	-	2	1	-	-	-	-	
3. gün	1	1	2	-	-	-	-	
4. gün	-	1	5	-	-	-	-	
5. gün	2	-	2	-	-	-	-	
6. gün	-	-	2	-	-	-	-	
7. gün	1	-	-	-	-	-	-	
8. gün	-	-	-	-	-	-	-	

p>0.05 gruplar arası fark önemsiz, * p<0.01 gruplar arası fark önemli.

Depo zararlıları üzerine birçok bitki ya da bitki etken maddesi ile yapılmış çalışma bulunmaktadır (Yanar ve Düzdemir, 2012; Eliopoulos ve ark.; 2015; Karabörklü ve ark.; 2011).

Yapılan bu çalışmada *Duabanga grandiflora* metanol ekstraktının *S. oryzae*'ye karşı toksisitesini ve repellent etkisini incelemek için yapılan araştırmada; *D. grandiflora* ekstraktının, maruz kalmadan 7 gün sonra 32 mg ml⁻¹'de (w v⁻¹) maksimum mortalite ile *S. oryzae*'ye karşı düşük toksisiteye sahip olduğu bulunmuştur. Toksisitenin hem konsantrasyon hem de süreye bağlı olduğunu çalışma sonuçları göstermektedir. *D. grandiflora* ekstraktının uzaklaştırıcı etkisine bakıldığında ise deney grubundaki böcekler 5 dakika ile 2 saat arasında maruz bırakıldığında % 37 ve % 83 arasında, 4 ile 24 saatte maruz bırakıldıktan sonra ise % 60 ile 100 arasında uzaklaştırıcı etkiye neden olduğu gözlenmiştir (Auamcharoen ve ark.; 2012).

Yapılan bir diğer çalışmada, okaliptus ve zencefil bitkilerinden elde edilen uçucu yağların ve bir bitkisel ekstrakt preparatı olan Nibedicine EC (Azadiractin)'in önemli bir depo zararlısı olan *Sitophilus granarius* (Coleoptera: Curculionidae) erginlerine karşı etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen

verilere göre, 21 gün sonundaki etkiler değerlendirildiğinde, zencefilin %89.47, diğerlerinin ise %100 ölüm oranına sahip olduğu gözlenmiştir (Ayyıldız ve Karaca, 2018).

Ocimum basilicum ve *Ocimum gratissimum* bitkilerinin su buhar distalasyonu sonucu elde edilen uçucu yağları *Callosobruchus maculatus* erginlerine 25 mgr, 12 saat maruziyet sonucunda *O. basilicum* için %80, *O. gratissimum* için %70 mortalite gözlenmiştir. 48 saatlik LD₅₀ denemelerinde ise *O. basilicum* uçucu yağı için 65 mgr, L g⁻¹, *O. gratissimum* uçucu yağında ise 116 mgr, L g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Her iki bitki türünden elde edilen uçucu yağlar; hem yumurtadan çıkma oranına hem de yetişkinlerin ortaya çıkmasında önemli bir etki gösterdiğini çalışma sonuçları göstermektedir. Yumurtadan çıkma oranlarına bakıldığında, kontrol grubunda % 95 olan oran 30 mgr L⁻¹ 'lik *O. basilicum* uçucu yağı uygulanması durumunda % 3 azalırken, yine aynı miktarda *O. gratissimum* uçucu yağı uygulamasında % 15 oranında azaldığı ortaya koyulmuştur (Kéita ve ark.; 2001).

Tatlı fesleğen (*O. basilicum* L.) ve nane (*Mentha spicata* L.) (Lamiaceae)'den damıtılmış uçucu yağların fumigant etkisi, iki önemli ürün zararlısı *Ephesia kuehniella* Zeller ve *Plodia interpunctella* (Lepidoptera: Pyralidae)'ye karşı

test edilmiştir. 24 saatlik maruz kalma süresi için her iki uçucu yağ çeşitli dozlar ile (0.5, 2.5, 5, 50, 250, 500, 1.000 ve 1.500 μL^{-1} hava) test edilmiştir. Birkaç istisna dışında, fesleğen ve nane yağı arasında böcek öldürücü etkide belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. 2.5 μL^{-1} gibi düşük doza maruz bırakıldıktan sonra kayda değer ölüm oranı (>% 80) kaydedilerek her iki yağ için de erişkin güvelerine karşı oldukça etkili olduğu yorumu yapılabilir. Yumurta mortalitesi de fesleğen için % 73-79'a ve nane için % 56-60 oranlarına ulaşmıştır. Toksikite verileri, larva ve pupaların tüm durumlarda en toleranslı aşamalar olduğu ve % 21 ve % 18'i geçmediği kaydedilmiştir. Pupa dönemlerindeki mortaliteye bakıldığında ise fesleğen ve nane yağlarının % 38 ve % 28 gibi yüksek mortalite gösterdiği kaydedilmiştir. Araştırma bulgularından elde edilen sonuçlara göre yetişkin bireyler hariç, fesleğen ve nane yağlarının, *E. kuehniella* ve *P. interpunctella*'ya karşı tatmin edici genel insektisit aktivitesi göstermediği yorumu yapılmıştır (Eliopoulos ve ark.; 2015).

Bu çalışma; *O. onites* L. (Lamiales: Lamiaceae), *S. thymbra* L. (Lamiales: Lamiaceae) ve *M. communis* L. (Rosales: Myrtaceae) bitkilerinin uçucu yağlarının *E. kuehniella* Zeller, *Plodia interpunctella* Hübner ve *Acanthoscelides obtectus* Say erişkinleri üzerindeki insektisidal aktivitesini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu uçucu yağlardaki başlıca bileşikler, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi kullanılarak tanımlanmış ve bunların böcek öldürücü aktivitesi, *O. onites* L. ve *S. thymbra* L. da bulunan ana bileşik karvakrol iken, *M. communis*'in ana bileşeni linalool olduğu belirlenmiştir. Test edilen böcekler arasında *A. obtectus*, uçucu yağlara karşı en toleranslı olan tür olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, *M. communis* yağının insektisidal aktivitesi, *A. obtectus* yetişkinlerine karşı test edilen diğer yağlardan daha belirgin olduğu, *O. onites* ve *S. thymbra* uçucu yağlarının

(9 ve 25 μL^{-1}) *P. interpunctella* ve *E. kuehniella* için 24 saat sonunda % 100 mortaliteye neden olduğu bildirilmiştir (Ayvaz ve ark.; 2010).

SONUÇ

Günümüzde kullanılan kimyasal pestisitlerin kanserojen, mutajen ve teratojen potansiyellerinin yanında pek çok canlının ölümüne yol açabilecek potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda bilinçsizce kullanılan bu pestisitlerle hedef olmayan birçok tür de etkilenmekte ve besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşabilmektedir. Yapılan bu çalışma verilerine bakıldığında bitkilerden elde edilen uçucu yağların denemede kullanılan iki önemli depo zararlısı üzerinde fumigant etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Kullanılan iki bitkinin de yağ bileşenlerinin uçucu olması nedeniyle özellikle kapalı alanlardaki mücadelede kullanılması önerilmektedir. Ülkemiz zengin florası sayesinde birçok bitkiye ev sahipliği yapmaktadır. Bu bitkilerin ve bunlardan elde edilecek uçucu yağ bileşenlerinin zararlılar üzerinde denemesi başarılı sonuç veren bitki bileşenlerinin belirlenerek bu etken maddelerin zararlılar için kimyasal pestisitler yerine kullanılması hem çevreye hem de insan sağlığına olumlu katkılar yapacağı söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2016-FM-15 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmed S, Grainge M, 1988. Handbook of Plants with Pest Control Properties. John Wiley & Sons Limited, New York, pages 470.
- Auamcharoen W, Chandrapatya A, Kijjoa A, Kainoh Y, 2012. Toxicity and Repellency Activities of the Crude Methanol Extract of Duabanga grandiflora (Lythraceae) Against Sitophilus oryzae (Coleoptera: Curculionidae). Pakistan Journal of Zoology, 44 (1): 227-232.

- Ayvaz A, Sagdic O, Karabörklü S, Oztürk I, 2010. Insecticidal activity of the essential oils from different plants against three stored-product insects. *Journal of Insect Science*, 10: 21, doi: 10.1673/031.010.2101.
- Ayyıldız T, Karaca İ, 2018. Bazı Biyolojik Preparatların *Sitophilus granarius* (Coleoptera: Curculionidae) Erginlerine Etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (2): 671-678.
- Başer KHC, 2001. Her Derde Deva Bir Bitki Kekik, *Bilim ve Teknik Dergisi*. 402:74-77.
- Belmain SR, Neal GE, Ray DE, Golop P, 2001. Insecticidal and vertebrate toxicity associated with ethnobotanicals used as postharvest protectants in Ghana. *Food and Chemical Toxicology*, 39: 287-291.
- Boxall RA, 2001. Post-harvest losses to insects - a world overview. *International biodeterioration and biodegradation*, 48: 137-152.
- Champ BR, Dyte CE, 1976. FAO global survey of pesticide susceptibility of stored grain pests. *FAO plant protection bulletin*, 25: 49-67.
- Eliopoulos PA, Hassiotis CN, Andreadis SS, Porichi AE, 2015. Fumigant Toxicity of Essential Oils from Basil and Spearmint Against Two Major Pyralid Pests of Stored Products. *Journal of Economic Entomology*, 108 (2): 805-10. doi: 10.1093/jee/tov029.
- Emekçi M, Ferizli AG, 2000. Current Status of Stored Product Protection in Turkey. *IOBC/WPRS Study Group Integrated Protection of Stored Products*, Berlin, *IOBC wprs Bulletin*, Vol. 23 (10) 2000: 39-45 1999.
- Erden Ü, 2005. Akdeniz Defnesi (*Laurus nobilis* L.)'nde Mevsimsel Varyabilite Ve Optimal Kurutma Yöntemlerinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı*, 47 s. Adana.
- Ferizli AG, Emekci M, 2010. Depolanmış ürün zararlılarıyla savaşım, sorunlar ve çözüm yolları. *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi 11-15 Ocak 2010 Ankara, Bildiriler Kitabı 2*, 579-587.
- Golop P, Moss C, Dales M, Fidgen A, Evans J, Gudrups I, 1999. The use of spices and medicinals as bioactive protectants for grains. *FAO Agricultural Services Bulletin 137*, FAO, Rome, Italy.
- Hashem MY, Ahmed SS, El-Mohandes MA, Gharib MA, 2012. Susceptibility of different life stages of saw-toothed grain beetle *Oryzaephilus surinamensis* (L.) (Coleoptera: Silvanidae) to modified atmospheres enriched with carbon dioxide. *Journal of Stored Product Research*, 48: 46-51.
- Hills DS, 2002. *Pests of Stored Foodstuffs and Their Control*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. 496 pp.
- Isman MB, 2006. Botanical insecticides, deterrents and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annu. Rev. Ent.*, 51: 45-66. *Journal of Economic Entomology*, 108 (2): 805-10. doi: 10.1093/jee/tov029.
- Karabörklü S, Ayvaz A, Yılmaz S, Akbulut M, 2011. Chemical composition and fumigant toxicity of some essential oils against *Ephestia kuehniella*. *Journal of Economic Entomology*, 104 (4): 1212-1219.
- Kaurinovic B, Popovic M, Vlasisavljevic S, 2010. In vitro and in vivo effects of *Laurus nobilis* L. leaf extracts. *Molecules*, 15: 3378-3390.
- Kéita SM, Vincent C, Schmit J, Arnason JT, Bélanger A, 2001. Efficacy of essential oil of *Ocimum basilicum* L. and *O. gratissimum* L. applied as an insecticidal fumigant and powder to control *Callosobruchus maculatus* (Fab.). *Journal of Stored Products Research*, 37 (4): 339-349.
- Marques A, Teixeira B, Nunes ML, 2016. Bay laurel (*Laurus nobilis*) oils. Chapter 26, p: 239-246. (Editor, Preedy, V.R.: *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Academic Press, 896 pp. London, UK.
- Nawrot J, Harmatha J, 1994. Natural products as antifeedants against stored product insects. *PostHarv. News Inform*, 5: 17-21.
- Prakash A, Rao J, 1996. *Botanical Pesticides in Agriculture*. CRC Pres, Lewis Publishers, pages 461.

- Richard TR, Bruce ET, 1990. Pesticide Resistance in arthropods. Chapman and Hall, pp.303, New York.
- Rossiter LC, Gunning RV, Rose HA, 2001. The use of polyacrylamide gelelectrophoresis for the investigation and detection of fenitrothion and chlorpyrifos-methyl resistance in *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae). Pesticide, Biochemistry, Physiology, 69: 27-34.
- Sarı AO, Oğuz B, 2002. Kekik, Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Yayınları No.:108. Menemen, İzmir.
- Shaaya E, Kostjucovski M, Eilberk J, Sukprakarn C, 1997. Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored product insect. Journal of Stored Product Research, 33: 7-15.
- Srivastava C, Singh D, 2002. Study of phosphine resistance in *Rhyzopertha dominica* and *Callosobruchus maculatus*. Indian Journal of Entomology, 64: 377-378.
- Subramanyam B, Hagstrum DW, 1995. Resistance measurement and management. In: Integrated management of insects in stored products (eds. B. Subramanyam and D.W. Hagstrum). Marcel Dekker, pp. 331-397, New York.
- TAGEM; 2008. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü; Zirai mücadele teknik talimatları, 1: 212-226.
- White NDG, Leesch JG, 1995. Chemical control. In: Integrated management of insects in stored products (eds. B. Subramanyam and D.W. Hagstrum). Marcel Dekker, pp. 287-330, New York.
- Yanar D, Düzdemir O, 2012. Bazı Bitki Ekstraktlarının ve Bitkisel Preparatların Fasulye Tohum Böceğine (*Acanthoscelides obtectus* (Say.)) Olan Etkisi, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 6 (1): 36-40.
- Yankanchi SR, Gadache AH, 2010. Grain protectant efficacy of certain plant extracts against rice weevil, *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae). Journal of Biopesticides, 3: 511-513.

Türkiye Sürüngen Faunasının Endemizm Durumu

Çetin ILGAZ^{1*}

ÖZET: Endemik türler, yalnızca bir coğrafi bölgede bulunan ve bir ülkenin doğal mirasının önemli bir parçası olan türlerdir. Türkiye'de 19 tanesi endemik olan 139 sürüngen türü mevcuttur. Söz konusu türlerin 9 tanesi kertenkele, 10 tanesi ise yılan grubuna dahildir. Sürüngen endemikleri, Türkiye'deki toplam reptil türlerin %13.7'sini oluşturmuştur. Bugüne kadar bilinen endemik türler on cins ve beş familyaya dahildir. Lacertidae familyası 8 endemik tür içerir (endemik türlerin %42.1). Bilinen endemik türlerin tamamı, 2018 verilerine göre IUCN Kırmızı Liste'de koruma statüsüne sahiptir. Ekolojik bölgeler arasında, Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman bölgesi en fazla endemik (8 tür, %42.1) tür içermektedir. Fitocoğrafik bölgeler içerisinde en fazla endemik tür İran-Turan bölgesi içerisinde yer almaktadır (11 tür, %57.9).

Anahtar kelimeler: Endemik, sürüngen, koruma, dağılım, Türkiye

Endemism Status in the Reptile Fauna of Turkey

ABSTRACT: Endemic species are that exist only in one geographic region and an important part of the natural heritage of a country. There are 139 native reptiles in the Turkey, nigh teen of which are endemic. It is documented that nigh teen Turkish endemic species of reptiles composed of nine lizards and ten snakes. The reptilian and amphibian endemics constituted 13.7% of the total reptile species of Turkey. To date, known endemic species include in ten genera and five families. The Lacertidae with 8 (42.1% of endemic species) endemics is ranked first. All of the known endemic species encountered are of known conservation status based on the 2018 IUCN Red Data List. Among eco-regions, the eastern Mediterranean conifer-sclerophyllous broadleaf forest contains the highest number of endemics (8 species, 42.1%). The highest number of endemics among the phytogeographic (11 species, 57.9%) is found in the Irano-Turanien.

Key words: Endemic, reptile, conservation, distribution, Turkey

¹ Çetin ILGAZ (Orcid ID: 0000-0001-7862-9106), Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Department of Biology, 35160, Buca, İzmir, Turkey

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Çetin ILGAZ, cetinilgaz@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 21.01.2019

Kabul tarihi/Accepted: 17.03.2019

GİRİŞ

Türkiye, gerek coğrafi yapısı, gerekse değişik ekolojik koşulları nedeniyle, Dünya'nın çok önemli gen ya da orijin merkezlerinin örtüştüğü bir konumdadır. Ülkemiz üç sıcak noktanın kesişim yeridir (Ambarlı ve ark., 2016). İklimsel ve coğrafi özelliklerin kısa aralıklarla değişmesi sonucu oluşan farklı ekosistemleriyle zengin biyolojik çeşitliliğe sahip olmuştur (Ambarlı ve ark., 2016). Türkiye, jeolojik devirlerde canlılar için önemli sığınak bölgelerinden biri olup barındırdığı pek çok doğal bariyerle biyocoğrafik bölgelerin oluşmasına, endemik türlerin ortaya çıkmasına ve büyük bir genetik çeşitliliğin meydana gelmesine sebebiyet vermiştir (Kornilios ve ark., 2011). Endemik türler belirli bir bölgede lokalize olmuş genellikle daha dar bir dağılım sahasına sahip türlerdir (Laffan ve Crisp, 2003). Endemiklerin sınırlı bir yayılım göstermelerinin yanında popülasyon büyüklüklerinin az olması nedeniyle yok olma riskleri daha yüksektir (Myers ve ark., 2000). Bu nedenle endemik türler yeryüzünde canlılar açısından sıcak noktaların tespit edilmesinde en etkili belirteçlerdir (Myers ve ark., 2000). Endemikler rastgele bir dağılım göstermeyip sadece belirli habitatlarda lokalize olurlar (Kluge ve Kessler, 2006). Endemik türlerin dağılım özellikleri biyoçeşitliliği anlama ve koruma açısından son derece önemli olup, belirli bölgelere ait tür çeşitliliği ve endemizm durumlarının eldeki mevcut bilgilere dayalı olarak analiz edilmesi kritik bir önem taşımaktadır (Hopper ve Gioia, 2004). Endemikler oldukça karmaşık bir süreç sonunda ortaya çıkmakta olup bu süreç jeoloji, iklim, biyocoğrafya gibi pek çok faktörle yakından ilgilidir. Bu açıdan endemik türler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, belli bir bölgeye ait faunanın özelliklerini, bileşenlerini ve kökenini ortaya çıkarmak adına büyük önem taşımaktadır (Hu ve ark., 2012). Bu çalışmada, ülkemize endemik sürüngen türleriyle ilgili

bilgiler ilgili literatür ışığı altında ortaya konulacaktır.

Endemik türlerin dağılımına ait bilgiler ülke genelinde yürütülen arazi çalışmaları, müze kayıtları ve ilgili literatürden (Başoğlu ve Baran 1977, 1980, Baran ve Atatür, 1998, Sindaco ve ark., 2000, Baran ve ark., 2012) faydalanılarak elde edilmiştir. Türlerin taksonomik durumu ile ilgili bilgilerin oluşturulmasında Başoğlu ve Baran (1977, 1980), Baran ve Atatür (1998), Sindaco ve ark. (2000) ve Baran ve ark. (2012) çalışmaları göz önünde bulundurulmuştur. Türkiye'nin fitocoğrafik ve ekolojik bölge sınıflandırılması Atalay (2002)'ye göre gerçekleştirilmiştir. Türlerle ait koruma statüleri, Bern sözleşmesi, CITES ve IUCN verilerine göre belirlenmiştir. Türlerle ait korotip sınıflandırması Vigna Taglianti ve ark. (1999) ve Sindaco ve ark. (2000) çalışmaları esas alınarak yapılmıştır.

Türkiye'deki endemik sürüngen türleriyle ilgili bilgiler aşağıda sırasıyla belirtilmiştir:

Asaccus barani Torki, Ahmadzadeh, Ilgaz, Avcı & Kumlutaş, 2011

Tip lokalite: Harran, Şanlıurfa, Türkiye

Önceki yıllarda ülkemizle birlikte Suriye, Irak ve İran'da dağılım gösterdiği kabul edilen *Asaccus elisae* türü içerisinde değerlendirilen (Tok ve ark. 1997; Tok ve ark., 2002; Baran ve ark., 2003) ülkemiz *Asaccus* cinsine dahil örnekler, ilerleyen dönemde *Asaccus barani* adı altında yeni bir takson olarak tanımlanmıştır (Torki ve ark., 2011). Türe ait örnekler, Şanlıurfa ve Mardin illerinde yer alan dört farklı lokaliteden bilinmektedir (Torki ve ark., 2011; Yıldız ve ark., 2019).

Acanthodactylus harranensis Baran, Kumlutaş, Lanza, Sindaco, Ilgaz, Avcı & Crucitti, 2005

Tip lokalite: Harran, Şanlıurfa, Türkiye

Ülkemizdeki *Acanthodactylus* cinsine dahil 3 türden birini teşkil eden *A. harranensis* türü *A. tristrami* grubu içerisinde

değerlendirilmektedir. Tür sadece tip lokalitesinden bilinmektedir.

Anatololacerta danfordi (Günther, 1876)

Tip lokalite: Sebil Dağı, Mersin, Türkiye

1876 yılında *Zootoca danfordi* şeklinde tanımlanan takson (Günther, 1876), Bedriaga (1879) tarafından *Lacerta* cinsine dahil edilmiştir. Taksonomik durumu sürekli bir değişim içerisinde olan söz konusu takson (Budak, 1976; Eiselt ve Schmidtler, 1986) 2007 yılında *Anatololacerta* cinsine dahil edilmiştir (Arnold ve ark., 2007). *A. danfordi* günümüzde iki alttürle temsil edilen Anadolu coğrafyasına endemik bir kertenkele türü konumundadır (Bellati ve ark., 2015). Mevcut tür Burdur, Isparta, Konya, Antalya, Mersin, Karaman ve Niğde illerinde yayılış göstermektedir.

Darevskia bendimahiensis (Schmidtler, Eiselt & Darevsky, 1994)

Tip lokalite: Bendimahi Şelalesi, Muradiye'nin 9 km kuzeyi, Van, Türkiye

Lacerta bendimahiensis adı altında tanımlanan tür (Schmidtler et al, 1994), sonrasında *Darevskia* cinsine dahil edilmiştir (Arribas, 1997). Türe ait en fazla öne çıkan özellik partenogenetik üreme tarzına sahip olmasıdır. Tür, Van ve Ağrı illerindeki 4 farklı lokaliteden bilinmektedir (Schmidtler ve ark., 1994).

Darevskia bithynica (Mehely, 1909)

Tip lokalite: Uludağ, Bursa, Türkiye

Söz konusu takson, Uludağ (Bursa) ve Amasya'dan toplanan örneklerle dayanılarak *Lacerta saxicola* türüne dahil bir alttür olarak (*L. s. bithynica*) tanımlanmıştır. Budak ve Böhme (1978) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile *Lacerta rudis* türünün bir alttürü olarak değerlendirilmiş ve yayılış sahasının Uludağ (Bursa) olduğu belirtilmiştir. Sonrasında gerçekleştirilen morfolojik, osteolojik ve karyolojik verilere dayalı bir çalışma ile *Darevskia* cinsine dahil edilmiştir (Arribas,

1997). 2013 yılında morfolojik verilere dayalı gerçekleştirilen bir çalışma ile *D. r. bithynica*, tür seviyesine yükseltilmiş ve iki ayrı alt taksonla temsil edildiği ortaya konulmuştur (*D. b. bitynica* – *D. b. tristis*) (Arribas ve ark., 2013). Türün dağılış sahasını Uludağ (Bursa) ile Kızılırmak Nehri arasında kalan bölge teşkil eder (Budak ve Böhme, 1978; Arribas ve ark., 2013).

Darevskia parvula (Lantz & Cyrén 1913)

Tip lokalite: Ardanuç, Borçka, Artvin, Türkiye

D. parvula ilk olarak *Lacerta saxicola* türüne ait bir varyete şeklinde tanımlanmıştır (Lantz ve Cyrén 1913). İlerleyen dönemde ise ayrı bir tür şeklinde değerlendirilmiştir (Darevsky ve Lukina, 1977). 1997 yılında *Darevskia* cinsine dahil edilen takson (Arribas, 1997) son olarak diğer alttürünün tür seviyesine yükseltilmesiyle monotipik konuma geçmiştir (Arribas ve ark., 2018). Tür Artvin, Ardahan, Bayburt ve Erzurum illerinde dağılış göstermektedir.

Darevskia sapphirina (Schmidtler, Eiselt & Darevsky, 1994)

Tip lokalite: Erciş'in 30 km kuzeybatısı, Erciş, Van, Türkiye

Lacerta sapphirina adı altında tanımlanan tür (Schmidtler ve ark., 1994) sonrasında *Darevskia* cinsine dahil edilmiştir (Arribas, 1997). *D. bendimahiensis* gibi partenogenetik özellik gösterir. Söz konusu tür, *D. raddei* ile *D. valentini*'nin hibrit formu konumundadır (Freitas ve ark., 2016). Türün dağılış sahasını Van ve Ağrı illeri oluşturmaktadır (Akman ve ark., 2016).

Darevskia uzzelli (Darevsky & Danielyan, 1977)

Tip lokalite: Kars'ın 25 km güneyi, Kars, Türkiye

Mevcut takson Kars'ın 25 km güneyinden toplanan örnekler esas alınarak *Lacerta uzzelli* adı altında tanımlanmıştır (Darevsky ve Danielyan, 1977). İlerleyen dönemde *Darevskia* cinsine dahil edilen tür, *D. raddei* ile *D. valentini*

arasında gerçekleşen hibritleşme neticesinde ortaya çıkmış olup, *D. unisexualis* türüyle yakın akraba konumundadır (Freitas ve ark., 2016). Erzurum ve Kars illerinde dağılışı göstermektedir.

Lacerta pamphylica Schmidtler, 1975

Tip lokalite: Alanya'nın 15-25 km kuzeyi, Antalya, Türkiye

İlk olarak *Lacerta trilineata* türünün bir alttürü olarak tanımlanan takson (Schmidtler, 1975), ilerleyen dönemde ayrı bir tür şeklinde ele alınmıştır (Schmidtler, 1986). Son dönemde yapılan çalışmalarda (Sagonas ve ark., 2014) taksonun taksonomik durumuna ait net bir sonuca ulaşılamamıştır. Antalya ve Mersin'de yayılışı göstermektedir.

Eirenis aurolineatus (Venzmer, 1919)

Tip lokalite: Bolkar Dağları, Pozantı, Adana, Türkiye

İlk kez *Contia collaris* var. *aurolineata* şeklinde tanımlanan takson, ilerleyen dönemde *Eirenis* cinsine dahil ayrı bir tür olarak ele alınmıştır (Schmidtler, 1993). Adana ve Mersin illerinde dağılışı gösterir (Baran ve ark., 2012).

Letheobia episcopus (Franzen & Wallach, 2002)

Tip lokalite: Halfeti'nin 3 km kuzeyi, Şanlıurfa, Türkiye

Türe ait ilk örnek Halfeti'nin 1-2 km güneydoğusundan elde edilmiş ve *Rhinotyphlops simoni* türü olarak değerlendirilmiştir (Franzen, 2000). Halfeti civarından elde edilen daha fazla örneğe dayalı bir başka çalışmayla söz konusu takson *Rhinotyphlops episcopus* adı altında yeni bir tür olarak tanımlanmıştır (Franzen ve Wallach, 2002). Broadley ve Wallach (2007) tarafından *Letheobia* cinsine dahil edilen tür sadece Şanlıurfa ilinde yayılışı gösterir (Franzen ve Wallach, 2002; Göçmen ve ark., 2009).

Muhtarophis barani Olgun, Avcı, Ilgaz, Üzüm & Yılmaz, 2007

Tip lokalite: Dört Yol'un 34 km doğusu, Hatay, Türkiye

Mevcut takson, iki örneğin morfolojik incelemesi sonucunda *Rhynchocalamus barani* adı altında yeni bir yılan türü olarak tanımlanmıştır (Olgun ve ark., 2007). Türe ait örnekler üzerinde gerçekleştirilen morfolojik, moleküler ve osteolojik analizler, türün *Rhynchocalamus* cinsinden farklılık gösterdiği ve *Muhtarophis* adı altında yeni cins altında değerlendirilmesi gerektiği sonucunu ortaya koymuştur (Avcı ve ark., 2015). Mevcut tür Hatay ve Osmaniye (Karış ve Göçmen, 2018) illerinden bilinmektedir.

Vipera anatolica Eiselt & Baran, 1970

Tip lokalite: Kohu Dağı, Çıglıkara, Elmalı, Antalya, Türkiye

Mevcut takson, Kohu Dağı'ndan yakalanan iki engerek örneğinin değerlendirilmesi sonucunda *Vipera ursinii*'nin bir alttürü şeklinde tanımlanmıştır (Eiselt ve Baran, 1970). İlerleyen dönemde ayrı bir tür olarak ele alınan takson (Nilson ve Andren, 2001), günümüzde iki ayrı alttürle temsil edilmektedir (*V. a. anatolica* ve *V. a. senliki*) (Göçmen ve ark., 2017). Sadece Antalya ilinde yayılışı gösterir.

Vipera (Pelias) olguni Tunıyev S., Avcı, Tunıyev B., Agasian A. & Agasian L., 2012

Tip lokalite: Ilgar Dağı, Posof, Ardahan, Türkiye

P. darevskii ile yakın akraba konumunda olan tür (Tunıyev ve ark., 2018), söz konusu taksondan daha küçük boyutlu olmasıyla farklılık göstermektedir (Tunıyev ve ark., 2012). Söz konusu tür Ardahan ilinde yayılışı göstermektedir.

Vipera (Pelias) sakoi Tunıyev, Avcı, Ilgaz, Olgun, Petrova, Bodrov, Geniez & Teynié, 2018

Tip lokalite: Çilhoroz Köyü, Erzincan, Türkiye

Yakın akraba formlarından nispeten izole durumundaki takson, morfolojik farklılıkların

yanı sıra moleküler (sitokrom b) belirteçler bakımından da önemli düzeyde farklılık göstermektedir (Tuniyev ve ark., 2018). Tür hali hazırda sadece tip lokalitesi olan Çilhoroz Köyü'nden (Erzincan) bilinmektedir (Tuniyev ve ark., 2018).

Vipera (Pelias) pontica (Billing, Nilson & Sattler, 1990)

Tip lokalite: Çoruh Vadisi, Artvin, Türkiye

Taksonomik durumu hakkındaki tartışmaların devam ettiği takson (Baran ve ark. 2001) *Pelias* altcinsi içerisinde değerlendirilmektedir (Nilson ve ark., 1999). Söz

konusu tür Çoruh Vadisi boyunca yayılış gösterir (Nilson ve ark., 1999).

Vipera (Pelias) barani (Böhme & Joger, 1983)

Tip lokalite: Adapazarı'nın 40-60 km kuzeyi, Sakarya, Türkiye

Dişi bir örneğin morfolojik değerlendirilmesi sonucunda tanımlanmıştır (Böhme ve Joger, 1983). *Pelias* altcinsine dahil olan tür, *V. berus* grubu içerisindeki beş haplotip grubundan biri konumundadır (Joger ve ark., 2003). Mevcut tür İstanbul, Zonguldak, Bolu, Bilecik, Bursa, Kütahya, Sakarya, Samsun, Giresun, Trabzon ve Rize illerinde yayılış gösterir (Göçmen ve ark., 2015).

Çizelge 1. Türkiye'deki endemik sürüngen türlerinin uluslar arası sözleşmelere göre koruma statüleri ve korotip sınıflandırılması.

Classis	Ordo	Subordo	Familya	Cins	Tür	BERN	IUCN	CITES	KOROTİP	
Reptilia	Squamata	Lacertilia	Phyllodactylidae	<i>Asaccus</i>	<i>Asaccus barani</i>	III	NE	---	Güney Batı Asyatik	
				Lacertidae	<i>Acanthodactylus</i>	<i>Acanthodactylus harranensis</i>	III	CR	---	Anadolu endemik
					<i>Anatololacerta</i>	<i>Anatololacerta danfordi</i>	III	LC	---	Güneybatı Anadolu endemik
				<i>Darevskia</i>	<i>Darevskia bendimahiensis</i>	III	EN	---	Anadolu endemik	
					<i>Darevskia sapphirina</i>	III	LC	---	Anadolu endemik	
					<i>Darevskia uzzelli</i>	III	EN	---	Anadolu endemik	
					<i>Darevskia bithynica</i>	III	NE	---	Anadolu endemik	
					<i>Darevskia parvula</i>	III	LC	---	Kolşik-Ermeni endemik	
					<i>Lacerta</i>	<i>Lacerta pamphylica</i>	III	LC	---	Güney Anadolu endemik
				Ophidia	Colubridae	<i>Eirenis</i>	<i>Eirenis aurolineatus</i>	III	LC	---
		<i>Muhtarophis</i>	<i>Muhtarophis barani</i>			III	DD	---	Güney Anadolu endemik	
		Typhlopidae	<i>Letheobia</i>		<i>Letheobia episcopus</i>	III	DD	---	Anadolu endemik	
			Viperidae		<i>Montivipera</i>	<i>Montivipera wagneri</i>	II	CR	II	Anadolu endemik
		<i>Montivipera bulgardaghica</i>		III	LC	---	Anadolu endemik			
		<i>Vipera</i>		<i>Vipera anatolica</i>	III	CR	---	Anadolu endemik		
		<i>Vipera (Pelias) olguni</i>		III	NE	---	Kafkas endemik			
		<i>Vipera (Pelias) barani</i>		II	NT	---	Anadolu endemik			
		<i>Vipera (Pelias) pontica</i>		II	EN	---	Kolşik endemik			
		<i>Vipera (Pelias) sakoi</i>	III	NE	---	Anadolu endemik				

Çizelge 2. Türkiye'deki endemik sürüngen türlerinin fitocoğrafik bölge, ekolojik bölge ve korotip sınıflandırılması

Tür	Fitocoğrafik Bölgeler	Ekolojik Bölgeler
<i>Asaccus barani</i>	İran-Turan	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Acanthodactylus harranensis</i>	İran-Turan	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Anatololacerta danfordi</i>	Akdeniz	Güney Anadolu dağlık kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman / Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Darevskia bendimahiensis</i>	İran-Turan	Doğu Anadolu dağ bozkırı
<i>Darevskia sapphirina</i>	İran-Turan	Doğu Anadolu dağ bozkırı
<i>Darevskia uzzelli</i>	İran-Turan	Doğu Anadolu dağ bozkırı
<i>Darevskia bithynica</i>	Avrupa-Sibirya	Karadeniz kolşik geniş yapraklı orman
<i>Darevskia parvula</i>	İran-Turan/ Avrupa-Sibirya	Kafkasya karışık orman
<i>Lacerta pamphylica</i>	Akdeniz	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman / Güney Anadolu dağlık kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman
<i>Eirenis aurolineatus</i>	Akdeniz	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Muhtarophis barani</i>	Akdeniz	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman / Güney Anadolu dağlık kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman
<i>Letheobia episcopus</i>	İran-Turan	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Montivipera wagneri</i>	İran-Turan	Doğu Akdeniz kozalaklı-sklerofilik geniş yapraklı orman
<i>Montivipera bulgardaghica</i>	İran-Turan/Akdeniz	Güney Anadolu dağlık kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman / İç Anadolu bozkır ve orman
<i>Vipera anatolica</i>	İran-Turan	Güney Anadolu dağlık kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman
<i>Vipera (Pelias) olguni</i>	Avrupa-Sibirya	Kafkasya karışık orman
<i>Vipera (Pelias) barani</i>	Avrupa-Sibirya	Karadeniz kolşik geniş yapraklı orman / Kuzey Anadolu kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman
<i>Vipera (Pelias) pontica</i>	Avrupa-Sibirya	Kafkasya karışık orman
<i>Vipera (Pelias) sakoi</i>	İran-Turan	Kuzey Anadolu kozalaklı ağaç ve yaprak dökten orman

Montivipera bulgardaghica (Nilson & Andrén, 1985)

Tip lokalite: Karboğaz, Bolkar Dağları, Niğde, Türkiye

1985 yılında *Vipera bulgardaghica* adı altında tanımlanan tür, sonrasında *Montivipera* cinsine dahil edilmiştir (Nilson ve ark., 1999, Joger, 2005). İki ayrı alttürle temsil edilen tür (*M. b. bulgardaghica* – *M. b. albizona*) (Stümpel ve ark., 2016) Sivas, Erzincan, Kahramanmaraş, Kayseri, Mersin ve Niğde illerinde yayılış gösterir.

Montivipera wagneri (Nilson & Andrén, 1984)

1984 yılında *Vipera wagneri* adı altında tek bir müze örneği üzerinden tanımlanmıştır (Nilson & Andren, 1984). *Montivipera* cinsi içerisindeki *xanthina*-kompleksi içerisinde değerlendirilen tür, Kars, Ağrı, Muş ve Erzurum illerinde dağılış göstermektedir (Stümpel & Joger 2009; Stümpel ve ark., 2016).

Türkiye'de 5 farklı familyaya dahil 10 cinsten toplamda 19 endemik sürüngen türü mevcuttur (Çizelge 1). Ülkemizdeki endemik sürüngen sayısı, tüm sürüngen türlerinin %13.7'sine tekabül etmektedir (139 sürüngen türü mevcuttur). Familyalar bazında en fazla endemik tür içeren familya Lacertidae familyasıdır

(%42.1). Cins bazında bir değerlendirme gerçekleştirildiğinde ise *Darevskia* ve *Vipera* cinsleri içerdikleri beşer örnekle (%26.3) en fazla endemik tür içeren cinsler konumundadır.

Endemik türlerin fitocoğrafik bölgelerine göre dağılımı değerlendirildiğinde, İran-Turan fitocoğrafik bölgesi 9 (%47.4), Akdeniz ve Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölgeleri de dörder (%21.1) endemik tür içermektedir (Çizelge 2).

Ülkemizdeki ekolojik bölgeler bazında endemik sürüngen türlerinin durumu dikkate alındığında, 5 türün (%26.3) sadece Doğu Akdeniz kozalaklı sklerofilik geniş yapraklı ormanlık bölgesinde yayılış gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 2). Endemik sürüngen türlerinin korotip karakteristikleri dikkate alındığında, 11 tür (%57.9) Anadolu endemiği konumundadır (Çizelge 2).

Ülkemizdeki 19 endemik sürüngen türünden; Bern sözleşmesine göre 3 tür (%15.8) Ek-II listesinde, 16 tür ise (%84.2) Ek-III listesinde koruma altına alınmıştır. IUCN kriterlerine göre: 6 tür (%31.6) LC (Least concern, En az endişe), 3 tür (%15.8) CR (Critically Endangered, Kritik tehlikede), 3 tür (%15.8) EN (Endangered, Tehlike altında), 1 tür (%5.3) NT (Near threatened, Tehlikeye yakın), 2 tür (%10.5) DD (Data deficiency, Veri eksikliği) ve 4 tür (%21.1) NE (Not evaluated, Değerlendirilmemiş) kategorilerinde listelenmektedir. Hali hazırda değerlendirilmemiş türlerden *D. bithynica* ve *A. barani* türleri nispeten geniş bir alanda yayılış gösterirken, *Vipera (Pelias) sakoi* ve *Vipera (Pelias) olguni* türleri oldukça dar alandan bilinmektedirler. CITES sözleşmesine göre 1 tür (%5.3) Ek-II listesinde ve 18 tür (%94.7) liste dışında yer almaktadır.

SONUÇ

Sürüngenler karasal omurgalılar içerisindeki en temel bileşenlerden biri konumunda olup günümüze yaklaşık 10793 türle temsil edilmektedir (Uetz ve ark., 2018). Ana

kara parçalarının tümünde var olan sürüngenler buna rağmen korunma durumları açısından diğer karasal omurgalı gruplarının gerisinde kalmışlardır (Böhm ve ark., 2013). Dünyadaki sürüngen türlerinin yalnızca yaklaşık %40'ı IUCN tarafından değerlendirilen koruma statülerine sahip olup, 1500 tür ise yok olma riski taşımaktadır. Risk taşıyan türlerin büyük bir çoğunluğunu da endemik olanlar teşkil etmektedir (Böhm ve ark., 2013, Meiri ve Chapple, 2016). Sürüngen türlerinin %42'sinde azalma eğilimi söz konusudur (Böhm ve ark., 2013). Kertenkelelerin ele alındığı bir çalışmada, mevcut 6338 türün sadece %36'sının bir koruma statüsüne sahip olduğu belirlenmiştir (Meiri ve Chappel, 2016). Yeryüzündeki sürüngen türlerine yönelik altı önemli tehdit, habitat kaybı ve bozulması, istilacı türler, çevre kirliliği, hastalık, sürdürülemez kullanım ve küresel iklim değişikliği şeklinde belirtilmiştir (Gibbons ve ark., 2000). Ülkemizdeki endemik sürüngen türleri, Türkiye Herpetofaunasının önemli bir bölümünü teşkil etmektedir. Bilhassa moleküler düzeyde çalışmaların artmasıyla pek çoğu Anadolu coğrafyasına endemik olan yeni sürüngen türü gün yüzüne çıkmıştır (Kyriazi ve ark., 2008, Kornilios ve ark., 2011, Sindaco ve ark., 2014; Bellati ve ark., 2015).

KAYNAKLAR

- Akman B, Yıldız MZ, İğci N, Tel AZ, Adızel Ö, Bulum E, Göçmen B, 2016. Some Ecological Features of Van Lizard (*Darevskia sapphirina*). ADYÜTAYAM, 4 (1): 20-32.
- Ambarlı D, Balkız Ö, Zeydanlı US, Aslan S, Karaçetin E, Sözen M, Ilgaz Ç, Gürsoy Ergen A, Lise Y, Demirbaş Çağlayan S, Welch HJ, Welch G, Turak AS, Bilgin CC, Özkil A, Vural M, 2016. An Overview of Biodiversity and Conservation Status of Steppes of the Anatolian Biogeographical Region. Biodiversity and Conservation, 25: 2491-2519.
- Arnold EN, Arribas OJ, Carranza S, 2007. Systematics of the Palaearctic and Oriental Lizard Tribe Lacertini (Squamata: Lacertidae: Lacertinae), with Descriptions of Eight New Genera. Zootaxa, 1430: 1-86.

- Arribas OJ, 1997. Morfología, filogenia y biogeografía de las lagartijas de alta montaña de los Pirineos. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, PhD. Thesis (Printed).
- Arribas O, Ilgaz Ç, Kumlutaş Y, Durmuş SH, Avcı A, Üzümlü N, 2013. External Morphology and Osteology of *Darevskia rudis* (Bedriaga, 1886), with a Taxonomic Revision of the Pontic and Small-Caucasus Populations (Squamata: Lacertidae). *Zootaxa*, 3626 (4): 401-428.
- Arribas O, Ilgaz Ç, Kumlutaş Y, 2018. Reevaluation of the Intraspecific Variability in *Darevskia parvula* (Lantz & Cyren, 1913): An Integrated Approach Using Morphology, Osteology and Genetics. (Squamata: Lacertidae). *Zootaxa*, 4472 (1): 71-99.
- Atalay İ, 2002. Türkiye'nin Ekolojik Bölgeleri. Orman Bakanlığı Yayınları, s. 1-266, Ankara, Türkiye.
- Avcı A, Ilgaz Ç, Rajabizadeh M, Yılmaz C, Üzümlü N, Adriaens D, Kumlutaş K, Olgun K, 2015. Molecular Phylogeny and Micro Ct-Scanning Revealed Extreme Cryptic Biodiversity in Kukri Snake, *Muhtarophis* gen. nov., A New Genus for *Rhynchocalamus barani* (Serpentes: Colubridae). *Russian Journal of Herpetology*, 22 (3): 159-174.
- Baran İ, Joger U, Kutrup B, Türkozan, O, 2001. On New Specimens of *Vipera barani* Böhme & Joger, 1983, from Northeastern Anatolia, and Implications for the Validity of *Vipera pontica* Billing, Nilson & Sattler, 1990 (Reptilia, Viperidae). *Zoology in the Middle East*, 23: 47-52.
- Baran İ, Ilgaz Ç, Avcı A, Kumlutaş Y, Olgun K, (2012). Türkiye Amfibi ve Sürüngenleri. TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları TÜBİTAK, s. 1-204, Ankara, Türkiye.
- Baran İ, Atatürk MK, 1998. Türkiye Herpetofaunası (Kurbağa ve Sürüngenler). T.C. Çevre Bakanlığı, s. 1-214, Ankara, Türkiye.
- Baran İ, Kumlutaş Y, Ilgaz Ç, Türkozan O, Avcı A, 2003. On *Asaccus elisae* (F. Werner, 1895) (Sauria: Gekkonidae) Specimens Collected from the Vicinity of Harran, Şanlıurfa in Southeast Turkey. *Russian Journal of Herpetology*, 10: 7-10.
- Başoğlu M, Baran İ, 1977. Türkiye Sürüngenleri. Kısım I. Kaplumbağa ve Kertenkeleler. İlker Matbaası, s. 1-272, Bornova, İzmir, Türkiye.
- Başoğlu M, Baran İ, 1980. Türkiye Sürüngenleri. Kısım II. Yılanlar. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, s. 1-218, Bornova, İzmir, Türkiye.
- Bedriaga J, 1879. Verzeichnis der Amphibien und Reptilien Vorderasien. *Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 54(3): 22-52.
- Bellati A, Carranza S, Garcia-Porta J, Fasola M, Sindaco R, 2015. Cryptic Diversity within the *Anatololacerta* Species Complex (Squamata: Lacertidae) in the Anatolian Peninsula: Evidence from A Multi-locus Approach. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 82: 219-233.
- Böhm M, Collen B, Baillie JEM, Bowles P, Chanson J, Cox N, ve ark., 2013. The Conservation Status of the World's Reptiles. *Biological Conservation*, 157: 372-385.
- Böhme W, Joger U, 1983. Eine Neue Art des *Vipera berus*-Komplexes aus der Türkei. *Amphibia-Reptilia* 4 (2): 265-271.
- Broadley DE, Wallach V, 2007. A Review of East and Central African Species of *Letheobia* Cope, Revived from the Synonymy of *Rhinotyphlops* Fitzinger, with Description of Five New Species (Serpentes: Typhlopidae). *Zootaxa*, 1515: 31-68.
- Budak A, 1976. Anadolu'da Yaşayan *Lacerta laevis*, *L. danfordi* ve *L. anatolica*'nın Taksonomik Durumları ve Coğrafi Yayılışları Üzerinde Araştırmalar. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi İlmi Raporlar Serisi, 214: 1-59.
- Budak A, Böhme W, 1978. Über die *rudis*-Gruppe des *Lacerta saxicola*-Komplexes in der Türkei, I (Reptilia: Sauria: Lacertidae). *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien*, 81: 273-281.
- Darevsky IS, Lukina GP, 1977. Rock Lizards of the *Lacerta saxicola* Eversmann Group (Sauria, Lacertidae) Collected in Turkey by Richard and Erica Clark. *Herpetological Collected Papers, Trudy Zoology Institut Academy Nauk USSR Leningrad*, 74: 60-63.
- Darevsky IS, Danielyan FD, 1977. *Lacerta uzzelli* sp. nov. (Sauria: Lacertidae) - A New Parthenogenetic Species of Rock Lizard from Eastern Turkey. *Trudy Zoology Institut Academy Nauk USSR Leningrad*, 76: 55-59.
- Eiselt J, Baran İ, 1970. Ergebnisse Zoologischer Sammelreisen in der Türkei: Viperidae. *Annalen des Naturhistorischen Museums*, 74: 357-369.
- Eiselt J, Schmidtler FJ, 1986. Der *Lacerta danfordi*-Komplex. *Spixiana*, 9 (3): 289-328.
- Franzen M. 2000. Erstnachweis der Gattung *Rhinotyphlops* FITZINGER 1843 für die Türkei (Serpentes: Typhlopidae). *Salamandra*, 36 (2): 103-112.

- Freitas S, Rocha S, Campos J, Ahmadzadeh F, Corti C, Sillero N, Ilgaz Ç, Kumlutaş Y, Arakelyan M, Harris J, Carretero MA, 2016. Parthenogenesis through the Ice Ages: A Biogeographic Analysis of Caucasian Rock Lizards (Genus *Darevskia*). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 102: 117-127.
- Gibbons JW, Scott DE, Ryan TJ, Buhlmann KA, Tuberville TD, Metts BS, Greene JL, Mills T, Leiden Y, Poppy S, Winne CT, 2000. The Global Decline of Reptiles, Déjà Vu Amphibians. *Bioscience*, 50 (8): 653-666.
- Göçmen B, Franzen M, Yıldız MZ, Akman B, Yalçınkaya D, 2009. New Locality Records of Eremial Snake Species in Southeastern Turkey (Ophidia: Colubridae, Elapidae, Typhlopidae, Leptotyphlopidae). *Salamandra*, 45 (2): 110-114.
- Göçmen B, Konrad M, Mert K, 2015. New Distributional Data on *Vipera berus barani* from Western and Northeastern Anatolia. *Herpetology Notes*, 8: 609-615.
- Göçmen B, Mebert K, Karış M, Oğuz MA, Ursenbacher S, 2017. A New Population and Subspecies of the Critically Endangered Anatolian Meadow Viper *Vipera anatolica* Eiselt and Baran, 1970 in Eastern Antalya Province. *Amphibia-Reptilia*, 33 (3): 289-305.
- Franzen M, Wallach V, 2002. A New *Rhinotyphlops* from Southeastern Turkey (Serpentes: Typhlopidae). *Journal of Herpetology*, 36 (2): 176-184.
- Hopper SD, Gioia P, 2004. The Southwest Australian Floristic Region: Evolution and Conservation of Global Hot Spot of Biodiversity. *Annual Review of Ecology Evolution and Systematics*, 35: 623-650.
- Hu J, Li C, Xie F, Jiang J, 2012. Endemic Amphibians and Their Distribution in China. *Asian Herpetological Research*, 3 (2): 163-171.
- Joger U, Kalyabina-Hauf S, Schweiger A, Mayer W, Orlov NL, Wink M, 2003. Phylogeny of Eurasian *Vipera* (Subgenus *Pelias*). 12th Ordinary General Meeting of the Societas Europaea Herpetologica, St. Petersburg, Russia, 12-16 August 2003, p. 77.
- Joger U, 2005. *Montivipera* Nilson, Tuniyev, Andrén, Orlov, Joger, Herrmann, 1999. In: Joger U, Stümpel N. (eds.), *Handbuch der Reptilien und Amphibien Europas, Schlangen (Serpentes) III*. Aula-Verlag, Wiebelsheim, pp. 61-62.
- Karış M, Göçmen B, 2018. On a New Finding of the Local Endemic Amanos Dwarf Snake, *Muhtarophis barani* (Serpentes: Colubridae) from Southern Turkey. *South-Western Journal of Horticulture, Biology and Environment*, 9 (1): 47-52.
- Kluge J, Kessler M, 2006. Fern Endemism and Its Correlates: Contribution from An Elevational Transect in Costa Rica. *Diversity and Distribution*, 12: 535-545.
- Kornilios P, Ilgaz Ç, Kumlutaş Y, Giokas S, Fraguedakis-Tsolis S, Chondropoulos B, 2011. The Role of Anatolian Refugia in Herpetofaunal Diversity: An mtDNA Analysis of *Typhlops vermicularis* Merrem, 1820 (Squamata, Typhlopidae). *Amphibia-Reptilia*, 32: 351-363.
- Kyriazi P, Poulakakis N, Parmakelis A, Crochet PA, Moravec J, Rastegar-Pouyani N, Tsigenopoulos CS, Magoulas A, Mylonas M, Lymberakis P, 2008. Mitochondrial DNA Reveals the Genealogical History of the Snake-eyed Lizards (*Ophisops elegans* and *O. occidentalis*) (Sauria: Lacertidae). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 49: 795-805.
- Laffan SW, Crisp MD, 2003. Assessing Endemism at Multiple Spatial Scales, with an Example from the Australian Vascular Flora. *Journal of Biogeography*, 30: 511-520.
- Lantz LA, Cyrén O, 1913. Eine Neue Varietät der Felseneidechse *Lacerta saxicola* Eversmann *parvula* nov. var. *Bulletin of Museum Caucasus*, 7: 163-168.
- Meiri S, Chapple DG, 2016. Biases in the Current Knowledge of Threat Status in Lizards and Bridging the 'Assessment Gap'. *Biological Conservation*, 204: 6-7.
- Myers N, Mittermeier RA, Mittermeier CG, da Fonseca GAB, Kent J, 2000. Biodiversity Hotspots for Conservation Priorities. *Nature*, 403: 853-858.
- Nilson G, Andrén C, 1984. Systematics of the *Vipera xanthina* Complex (Reptilia: Viperidae). 2. An Overlooked Viper within the *xanthina* Species-Group in Iran. *Bonner Zoologische Beiträge*, 35 (1/3): 175-184.
- Nilson G, Tuniyev B, Andrén C, Orlov N, Joger U, Herrmann, HW, 1999. Taxonomic Position of the *Vipera xanthina* complex. *Darmstädter Beiträge zur Naturgeschichte*, 8: 99-102.
- Nilson G, Andrén C, 2001. The Meadow and Steppe Vipers of Europe and Asia – the *Vipera (Acridophaga) ursinii* complex. *Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 47 (2/3): 87-267.
- Olgun K, Avcı A, Ilgaz Ç, Üzümlü N, Yılmaz C, 2007. A New *Rhynchocalamus* Species *Rhynchocalamus barani* (Reptilia: Colubridae) from Turkey. *Zootaxa*, 1399: 57-68.

- Sagonas K, Poulakakis N, Lymberakis P, Parmakelis A, Pafilis P, Valakos ED, 2014. Molecular Systematics and Historical Biogeography of the Green Lizards (*Lacerta*) in Greece: Insights from Mitochondrial and Nuclear DNA. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 76: 144-154.
- Schmidtler JF, 1975. Zur Taxonomie der Riesen-Smaragdeidechsen (*Lacerta trilineata* BEDRIAGA) Sued-Anatoliens (Reptilia, Lacertidae). Veroeff. Zool. Staatssammlung Muenchen, 18: 45-68.
- Schmidtler JF, 1993. Zur Systematik und Phylogenie des Eirenis modestus-Komplexes in Süd-Anatolien. *Spixiana*, 16 (1): 79-96.
- Schmidtler JF, 1986. Orientalische Smaragdeidechsen: 2. Über Systematik und Synökologie von *Lacerta trilineata*, *L. media* und *L. pamphylica* (Sauria: Lacertidae). *Salamandra*, 22 (2/3): 126-146.
- Schmidtler JF, Eiselt J, Darevsky IS, 1994. Untersuchungen an Feldeidechsen (*Lacerta saxicola*-Gruppe) in der Östlichen Türkei: 3. Zwei Neue Parthogenetische Arten. *Salamandra*, 30 (1): 55-70.
- Sindaco R, Venchi A, Carpaneto GM, Bologna MA, 2000. The Reptiles of Anatolia: Checklist and Zoogeographical Analysis. *Biogeographia*, 21: 441-481.
- Sindaco R, Kornilios P, Sacchi R, Lymberakis P, 2014. Taxonomic Reassessment of *Blanus strauchi* (Bedriaga, 1884) (Squamata: Amphisbaenia: Blanidae), with the Description of a New Species from Southeast Anatolia (Turkey). *Zootaxa*, 3795: 311-326.
- Sodhi NS, Bickford D, Diesmos AC, Lee TM, Koh LP, Brook BW, Sekercioglu CH, Bradshaw CJA, 2008. Measuring the Meltdown: Drivers of Global Amphibian Extinction and Decline. *PLoS ONE*, 3: e1636.
- Stümpel N, Joger U, 2009. Recent Advances in Phylogeny and Taxonomy of Near and Middle Eastern Vipers - an Update. *ZooKeys*, 31: 179-191.
- Stümpel N, Rajabizadeh M, Avcı A, Wüster W, Joger U, 2016. Phylogeny and Diversification of Mountain Vipers (*Montivipera*, Nilson et al., 2001) Triggered by Multiple Plio-Pleistocene Refugia and High-mountain Topography in the Near and Middle East. *Molecular Phylogenetics and Evolution*. 101: 336-351.
- Tok CV, Atatür MK, Taşkavak E, 1997. Taxonomic Status of *Assacus elisae* (F. Werner, 1895) from Birecik, Anatolia. *Israel Journal of Zoology*, 43: 71-77.
- Tok CV, Atatür MK, Cihan D, 2002. On an *Asaccus elisae* (F. Werner, 1895) (Sauria: Gekkonidae) Specimen Collected from the Vicinity of Nusaybin. *Turkish Journal of Zoology*, 26: 315-316.
- Torki F, Ahmadzadeh F, Ilgaz Ç, Avcı A, Kumlutaş Y, 2011. Description of Four New *Asaccus* Dixon and Anderson, 1973 (Reptilia: Phyllodactylidae) from Iran and Turkey. *Amphibia-Reptilia*, 32: 185-202.
- Tuniyev SB, Avcı A, Tuniyev BS, Agasian AL, Agasian LA 2012. Description of a New Species of Shield-Head Vipers – *Pelias olguni* sp. nov. from Basin of Upper Flow of the Kura River in Turkey. *Russian Journal of Herpetology*, 19: 314-332.
- Tuniyev BS, Avcı A, Ilgaz Ç, Olgun K, Petrova TV, Bodrov Yu, Geniez P, Teynié A, 2018. On Taxonomic Status of Shield-head Vipers from Turkish Lesser Caucasus and East Anatolia. *Proceedings of the Zoological Institute RAS*, 322 (1): 3-44.
- Vigna Taglianti A, Audisia P, Biondi M, Bologna MA, Carpaneto GM, De Biase A, Fattorini S, Piattella E, Sindaco R, Venchi A, 1999. A Proposal for a Chorotype Classification of the Near East Fauna in the Framework of the Western Palearctic Region. *Biogeographia*, 20: 31-59.
- Uetz P, Goll J, Hallerman, J. 2018. The Reptile Database. <http://www.reptiledatabase.org> (Date of access: December 2018).
- Yıldız MZ, Çakmak Ş, Üçeş F, İğci N, Akman B, 2019. Morphology, Distribution and Taxonomy of *Asaccus* (Reptilia: Sauria: Gekkonidae) Specimens from Şanlıurfa Province. *Acta Biologica Turcica*, 32 (1): 20-24.

Kutanöz Leishmaniasisin Gelecek Projeksiyonunu Ekolojik Niş Modelleme Kullanarak Belirleme: Diyarbakır İli Örneği

Ozan ARTUN¹, Hakan KAVUR^{1*}

ÖZET: Çalışmamızda, Diyarbakır'da kutanöz leishmaniasis (KL)'nin gelecekteki projeksiyonunu (2070) tahmininde bulunan biyo-iklimsel ve çevresel değişkenler ile ilişkili bir ekolojik niş modeli üretmek amaçlanmıştır. Diyarbakır ili için üretilen, KL hastalığının gelecek (2070) projeksiyonunu kapsayan, ekolojik niş modeli, 2008 ve 2016 yılları arasında, Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı, Diyarbakır İl Sağlık Müdürlüğüne bildirilen 507 yerli KL vakasının konumsal bilgisi ile, coğrafi bilgi sistemlerine ve maksimum entropi veritabanlarına aktarılan biyo-iklimsel veriler ve çevresel verilerin karşılaştırılması ile oluşturulmuştur. Diyarbakır ili için üretilen modelde, eğri altındaki alan değeri (AUC) 0.921 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca KL hastalığının dağılımına en etkili olan biyo-iklimsel faktörler; En nemli çeyreğin ortalama sıcaklığı (BIO8) (%23.3), Ortalama diurnal aralık (BIO2) (%20.0) ve yıllık yağış miktarı (BIO12) (%15.6) olarak belirlenmiştir. Diyarbakır'da kutanöz leishmaniasis hastalarının dağılımı ile biyo-iklimsel faktörler arasında bir korelasyon vardır. Üretilen model, sağlık bakanlığındaki, ilgili yerel yöneticilere, vektör kaynaklı hastalıkların epidemiyolojisi ve kontrolünün daha iyi anlaşılmasında katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Kutanöz Leishmaniasis, Ekolojik Niş Modellemesi, Coğrafi Bilgi Sistemleri, Maksimum Entropi, Diyarbakır

Determination of the Future Projection of Cutaneous Leishmaniasis Using Ecological Niche Modeling: Diyarbakır Province

ABSTRACT: In our study, we aimed to produce an ecological niche model, related to bioclimatic and environmental variables, for predicting the future projection (2070) of the cutaneous leishmaniasis (CL) in Diyarbakır province. The ecological niche model is based on the interpretation of 507 native CL cases locations, reported between 2008 and 2016. Also, the bio-climatic and environmental data were entered in geographical information systems and maximum entropy databases. In the present model produced in Diyarbakır province, the area under the curve (AUC) was calculated as 0.921. According to the model used; Mean temperature of the wettest quarter (BIO8) (23.3%), Mean diurnal range (BIO2) (20.0%) and Annual precipitation (BIO12) (15.6%) were determined as the climatic factors that are the most effective for CL distribution. In the study, it is observed that there is a relationship between the distribution of cutaneous leishmaniasis patients and climatic factors in Diyarbakır. The novel model used in the study could be contributed to better understanding of epidemiology and controlling the vector-borne diseases to the related local authorities in the ministry of health.

Keywords: Cutaneous Leishmaniasis, Ecological Niche Modeling, Geographical Information Systems, Maximum Entropy, Diyarbakır

¹ Ozan ARTUN (Orcid ID: 0000-0002-6122-2729), Hakan KAVUR (Orcid ID: 0000-0002-4188-440X), Çukurova Üniversitesi, Karaisalı Meslek Yüksekokulu, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan KAVUR, e-mail: hkavur@cu.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 29.01.2019

Kabul tarihi/Accepted: 21.03.2019

GİRİŞ

Kutanöz leishmaniasis, kum sinekleri tarafından insanlara regurgitasyon taşıma şekli ile bulaştırılan, deride uzun süren nodülo-ülseratif yaralarla seyredip atrofik sikatrisle iyileşen, protozoon kaynaklı bir deri hastalığı tablosudur (İnci ve Düzlü, 2009; Gürel ve ark., 2012). Ülkemizde kutanöz leishmaniasis *L. infantum* ve *L. tropica* etmenlerinin sırasıyla *Larroussious* (Ege ve Akdeniz), *Adlerius* (İç Anadolu) ve *Paraphlebotomus* (Doğu ve Güneydoğu Anadolu) alt cinslerinde yer alan kum sinekleri tarafından taşınması ile halk sağlığı açısından önemli bir sorun haline gelmiştir. Dünya sağlık örgütüne göre, günümüze kadar, leishmaniasisin varlığı 88 ülkede tespit edilmiştir, ayrıca her yıl 350 milyon kişiyi risk altında yaşamaktadır (Özbel ve ark., 2007; Kavur ve ark., 2018).

Diyarbakır'da yukarıda bahsedildiği gibi *L. tropica*'nın KL etmeni olduğu bilinmektedir. Sıtmanın yok edilmesinde sivrisineklere karşı kullanılmış olan DDT ile kum sineği vektörlerinin ortadan kaldırılmasından sonra KL insidansı bölgede azalmıştır; ancak 2000 yılından sonra Diyarbakır'da görülme sıklığı artmıştır. Özellikle Suriye'deki iç savaştan kaçan mülteciler ile birlikte hastalığın insidansının önümüzdeki yıllarda daha da artacağı öngörülmektedir (Aytekin ve ark., 2006; Özkeklikçi ve ark., 2017).

Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS), konumsal verileri toplama, yönetme ve sunulması işlemlerini başarı ile gerçekleştiren teknolojilerin bütünüdür. CBS bu işlemleri gerçekleştirirken yeryüzünü tanımlama, analiz etme ve yorumlamaya yönelik modeller oluşturur. Bu modellerin oluşturulmasında ve sunulmasında amaca göre özelleştirilmiş haritalara ihtiyaç vardır. CBS'nin karar destek sistemleri olması sebebiyle karar verme süreçlerinin desteklenmesi için haritaların aynı zamanda sözel verilerle

uyumlu olması gerekmektedir. Özellikle Avrupa ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletlerinde CBS oldukça ağırlıklı olarak sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Hastanelerdeki hasta kayıtları veri tabanlarına kaydedilerek CBS vasıtasıyla aylık, 3 aylık, 6 aylık ve yıllık periyotlar halinde hastalıkların bölgelere göre dağılımını ortaya koyup hastalığın nedenleri üzerine değişik bölgesel analizler yapılabilmektedir. Bu da hastalıklara karşı alınacak önlemlerin daha bilinçli bir şekilde yapılmasına katkı sağlamaktadır (Tecim, 2008).

Genellikle CBS programları ile entegre çalışabilen Maksimum Entropi (MaxENT), çevresel verilerin hedef konu üzerine olan etkisini ortaya çıkaran ve takibini kolaylaştıran, algoritmik prensiplere sahip bir programdır (Phillips ve ark., 2006).

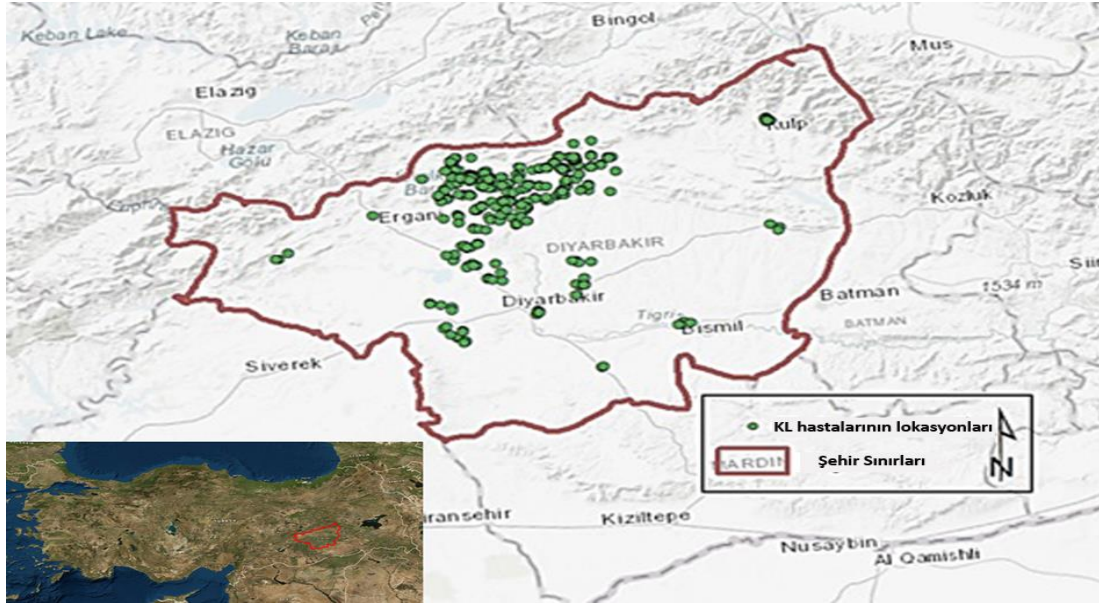
Yapılan çalışmada, 2008-2016 yılları arasında Diyarbakır'da rapor edilen KL hastalarının dağılımına, 19 biyoiklimsel ve 3 çevresel değişkenden en fazla etki eden etmen/etmenlerin MaxEnt ve CBS kullanılarak tespit edilmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanı

Diyarbakır Türkiye'nin 12. büyük kenti olarak Güneydoğu Anadolu Bölgesinin orta kısmında yer almaktadır. 15168 km²'lik yüz ölçümüne sahip olan şehir genelde dağlarla çevrili (Şekil 1), ortası hafif çukurlaşmış görünümündedir ve Güneydoğu Torosların kollarıyla çevrilidir. 17 ilçesi bulunan Diyarbakır'ın denizden yüksekliği 674 m.'dir. Diyarbakır şehri 37°54'39" Kuzey enlemi ile 40°14'12" Doğu boylamında konumlanmıştır. 2018 yılı sonu itibarıyla nüfusu 1 732 396 olarak belirlenmiştir (Anonim 1, 2018).

Çalışma alanı olan Diyarbakır il sınırları içerisinde 2008-2016 yılları arasında toplam 507 KL hastası (Şekil 1) rapor edilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanı ve 2008-2016 yılları arasında rapor edilen KL hastalarının lokasyonları.

Kullanılan Veriler ve Modelleme

Diyarbakır'da 2008-2016 yılları arasındaki KL hastalarına ait sayısal bilgiler (Çizelge 1), Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı'nın veritabanlarından sağlanmış, yıllara ve ilçelere göre kategorize edilmiştir.

Ekolojik niş modeli için oluşturulan veritabanı, uzaktan algılama ile türetilen üç

çevresel veri (yükseklik, eğim, bakı) ile WorldClim (Versiyon 1.4) internet sitesinden indirilen 19 biyoiklimsel değişkeni (BIO1-BIO19) kapsamaktadır (Anonim 2, 2018). Biyoiklimsel değişkenler (Çizelge 2), 1950-2000 yılları arasındaki gözlemlenen aylık ortalama iklim verilerinden geliştirilmiştir.

Çizelge 1. Diyarbakır'da 2008-2016 yılları arasında rapor edilen KL hastalarının ilçelere göre dağılımı.

İLÇE	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	TOPLAM
Bağlar			2	5	1		1	3		12
Bismil			1						3	4
Çermik							3			3
Çınar								2		2
Dicle	39	24	97	13	17	5	6	3	1	205
Eğil		1	1	38	13	2	7	4		66
Ergani		1								1
Hani	54	44	46	16	4		2		1	167
Kayapınar					3		1	1		5
Kocaköy									1	1
Kulp		3	3				1	3		10
Silvan					1		1		1	3
Sur			2	14	1	1			3	21
Yenişehir			2	1	1			3	1	7
TOPLAM	93	73	154	86	41	8	22	19	11	507

Çizelge 2. Çevresel ve biyo-iklimsel değişkenler.

Veri Adı	Açıklama
Yükseklik	Deniz seviyesinden yükseklik (m)
Eğim	Eğim (derece olarak yükseklikten elde edilmiştir, %)
Bakı	Bakı (derece olarak yükseklikten elde edilmiştir, yön)
BIO1	Yıllık ortalama sıcaklık (°C)
BIO2	Ortalama diurnal aralık [ort. aylık (maks. sıc – min. sıc)] (°C)
BIO3	İsotermalite (BIO2/BIO7) (x100)
BIO4	Sezonluk sıcaklık (standart sapma x100)
BIO5	En sıcak ayın maksimum sıcaklığı (°C)
BIO6	En soğuk ayın minimum sıcaklığı (°C)
BIO7	Yıllık sıcaklık aralığı (BIO5-BIO6) (°C)
BIO8	En nemli çeyreğin ortalama sıcaklığı (°C)
BIO9	En kuru çeyreğin ortalama sıcaklığı (°C)
BIO10	En sıcak çeyreğin ortalama sıcaklığı (°C)
BIO11	En soğuk çeyreğin ortalama sıcaklığı (°C)
BIO12	Yıllık yağış miktarı (mm)
BIO13	En nemli ayın yağış miktarı (mm)
BIO14	En kuru ayın yağış miktarı (mm)
BIO15	Sezonluk yağış (çeşitlilik katsayısı)
BIO16	En nemli çeyreğin yağış miktarı (mm)
BIO17	En kuru çeyreğin yağış miktarı (mm)
BIO18	En sıcak çeyreğin yağış miktarı (mm)
BIO19	En soğuk çeyreğin yağış miktarı (mm)

Ekolojik niş modeli üretmek için öncelikle elde edilen yerli KL olgularının dağılımı, benzer çevresel değişkenler ile belirlendiklerinden, vektör kum sineği türlerinin dağılımları gibi düşünülerek model içerisinde kullanılmıştır (Abdullah ve ark., 2017).

Bu çalışmada, MaxEnt v3.3.3 yazılımı kullanılmıştır. MaxEnt programında kullanılacak olan çevresel değişkenler ve KL vakalarının lokasyonları öncelikle katman olarak ARCMAP 10.2 programına dahil edilmiş, programdaki işlem menüleri kullanılarak söz konusu veriler Universal Transverse Merkator (UTM) projeksiyon sistemine çevrilmiştir.

Çalışmada, yaklaşık 1 km² bir uzaysal çözünürlüğe sahip iklimsel veriler Worldclim küresel veritabanından elde edilmiştir (Anonim 2, 2018). Yükseklik, eğim, bakı verileri ise NASA Global Data Explorer veri tabanından elde edilmiş olan ASTER Global DEM v2 global

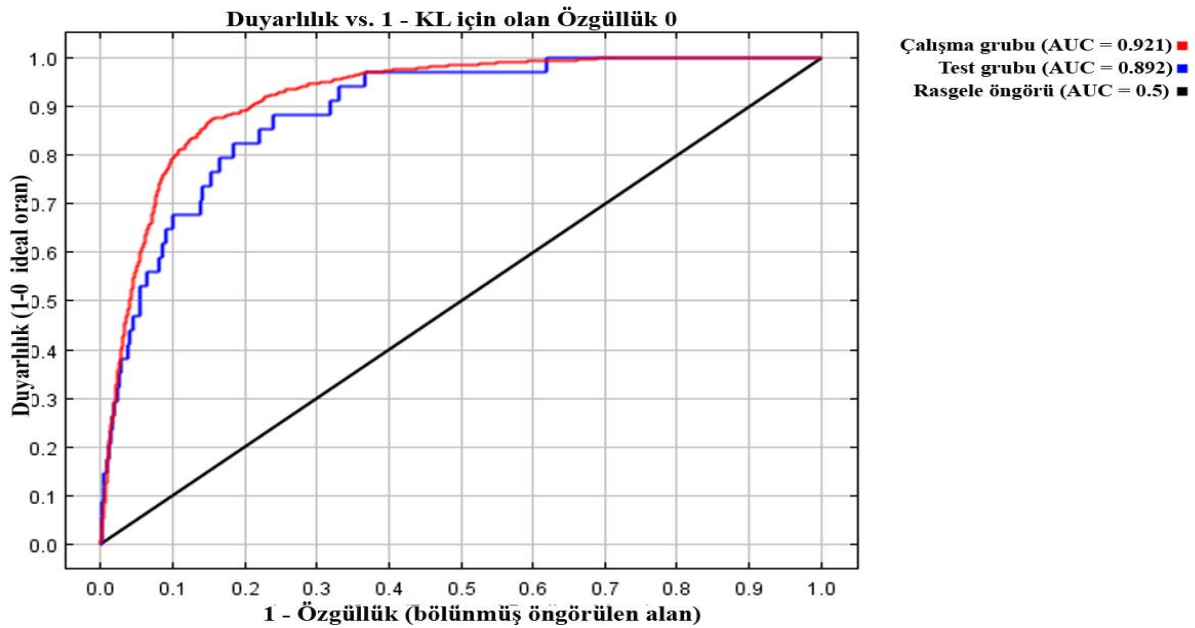
yükseklik modelinden 30 m. çözünürlükle türetilmiştir (Anonim 3, 2018). Son olarak elde edilen tüm veriler, 30 m'lik çözünürlüğe dönüştürülerek, çalışma alanı sınırlarına kesilmiş ve daha sonra ASCII formatına dönüştürülmüştür. Modelleme yapısı için ARCMAP'te veri tabanı oluşturularak modele dahil edilen KL olgusunun tespit edildiği 507 lokasyonun % 25'i modelin test edilmesinde kullanılmıştır. Yazılımda parametrelerden, azami arka plan yokluğu sayısı (the maximum number of background absences) 10000, yakınsama eşiği (convergent thresholds) 0.00001, tekrar sayısı (replicates) 15, yineleme sayısı (the maximum numbers of iterations) 5000 seçilerek hastaların sürekli varlığını gösteren lojistik değerler 0 ile 1 arasında olduğu kabul edilmiştir (Abdullah ve ark., 2017).

Modelleme sürecinde her değişkenin KL'nin Diyarbakır ilindeki dağılımına katkısını

belirlemek için Jackknife testi kullanılmıştır. Jackknife, parametrelerin güven aralıklarının tahmininde ve istatistiksel testlerin performanslarının değerlendirilmesinde büyük ölçüde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu teknik, genellikle veri setinde aşırı uç değerlerin varlığında kullanılmaktadır. Model için eğri altındaki alan (AUC) ve alıcı çalışma karakteristik eğrisi (ROC) bulunmuştur. AUC değeri, 0.5'in altında ise rasgeleden kötü, 0.5'e eşit ise rasgele, 0.5'in üstünde ise tahmin gücü yüksek olarak belirlenmiştir (Phillips ve ark., 2006; Sofizadeh ve ark., 2017).

KL'nin gelecek projeksiyonunun tahmini için, maksimum entropi algoritması esasına dayanan Maxent yazılımı kullanılmıştır. Jackknife testi, üretilen modelde hastalıkların çalışma sahasındaki dağılımına en çok etki eden

çevresel ve biyo-iklimsel değişkenlerin gösterilmesinde önemli bir role sahiptir. Yapılan çalışmada, KL'nin çevresel gereksinimlerini daha iyi anlamak için en yüksek etkiye sahip üç değişkene odaklanılmıştır (Phillips ve ark., 2006). Modelleme sürecinde her değişkenin hastalığın dağılımına katkısını hesaplamak için Jackknife testi uygulandı. Jackknife, parametrelerin güven aralıklarının tahmininde ve istatistiksel testlerin performanslarının değerlendirilmesinde büyük ölçüde kullanılan bir araçtır. Bu prosedür genellikle veri setinde aşırı uç değerlerin varlığında kullanılmaktadır. Model için eğri altındaki alan (AUC) ve alıcı çalışma karakteristik eğrisi (ROC) bulunmuştur. AUC değeri, 0.5'in altında ise rasgeleden kötü, 0.5'e eşit ise rasgele, 0.5'in üstünde ise tahmin gücü yüksek olarak belirlenmiştir (Phillips ve ark., 2006).



Şekil 2. Diyarbakır'daki KL hastaları için MaxEnt programı ile hesaplanan AUC değerleri.

BULGULAR VE TARTIŞMA

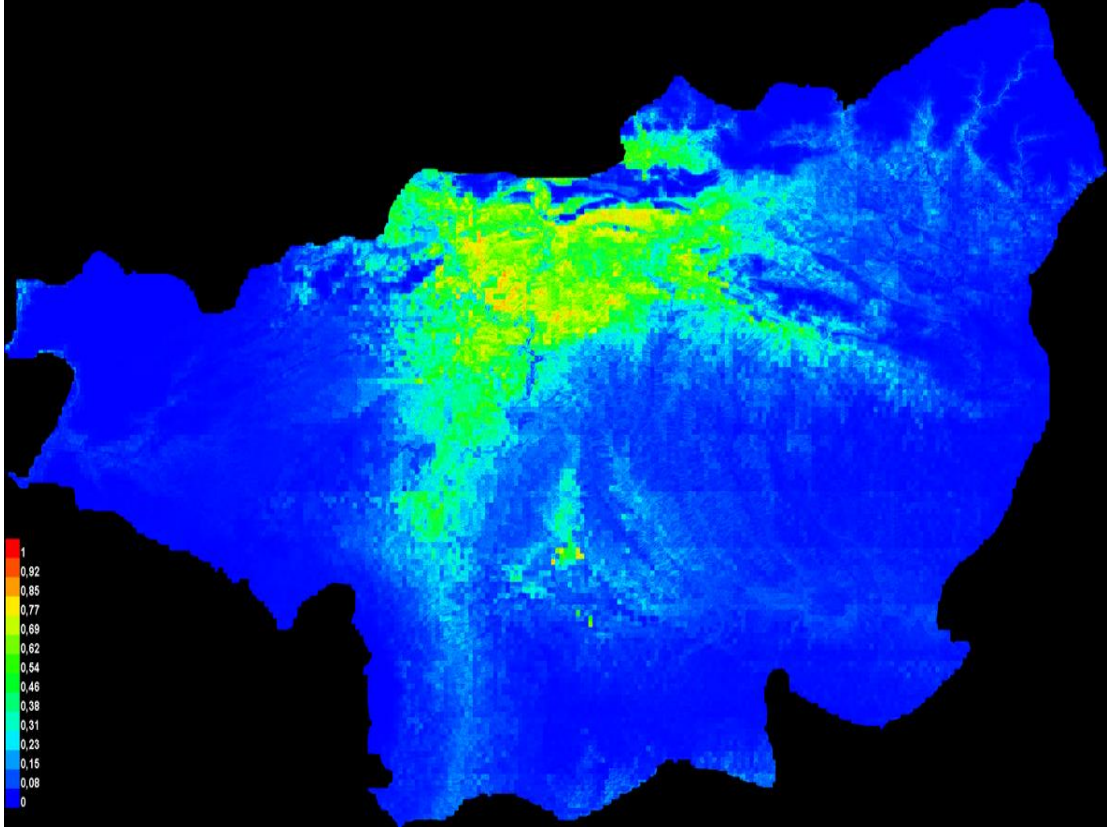
Diyarbakır ilinin 17 ilçesinde 2008-2016 yılları arasında lokasyonu bilinen toplam 507 KL hastası rapor edilmiştir. Modelin 15. iterasyonundan sonra, AUC çalışma grubu (Şekil

2) değeri 0.921, test grubu değeri ise 0.892 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen modelde, Diyarbakır'daki KL hastalarının olası gelecek (2070) dağılımlarının tahminleri yer almaktadır. Programın ürettiği tahmini dağılımları gösteren haritada, KL

hastalarının olası dağılımları, sarıdan kırmızıya doğru artan bir şekilde renklendirilmiştir. Diyarbakır'ın Dicle, Eğil ve Ergani ilçelerindeki tahmini KL dağılımının ilin geri kalan kısımlarına oranla daha geniş bir alanda gözlemlenebileceği tespit edilmiştir. Kentin üretilen tahmini haritasında, kuzeyde ve orta

kesimlerinde kalan bölgeler, KL'nin yüksek olasılıkla rapor edilebileceği öngören sarıdan kırmızıya olan renklerle gösterilmiştir. Haritada bulunan kırmızı renkle belirtilen yerler (Şekil 3), gelecekte (2070) hastalığın en çok gözlemlenebileceği alanları göstermektedir.



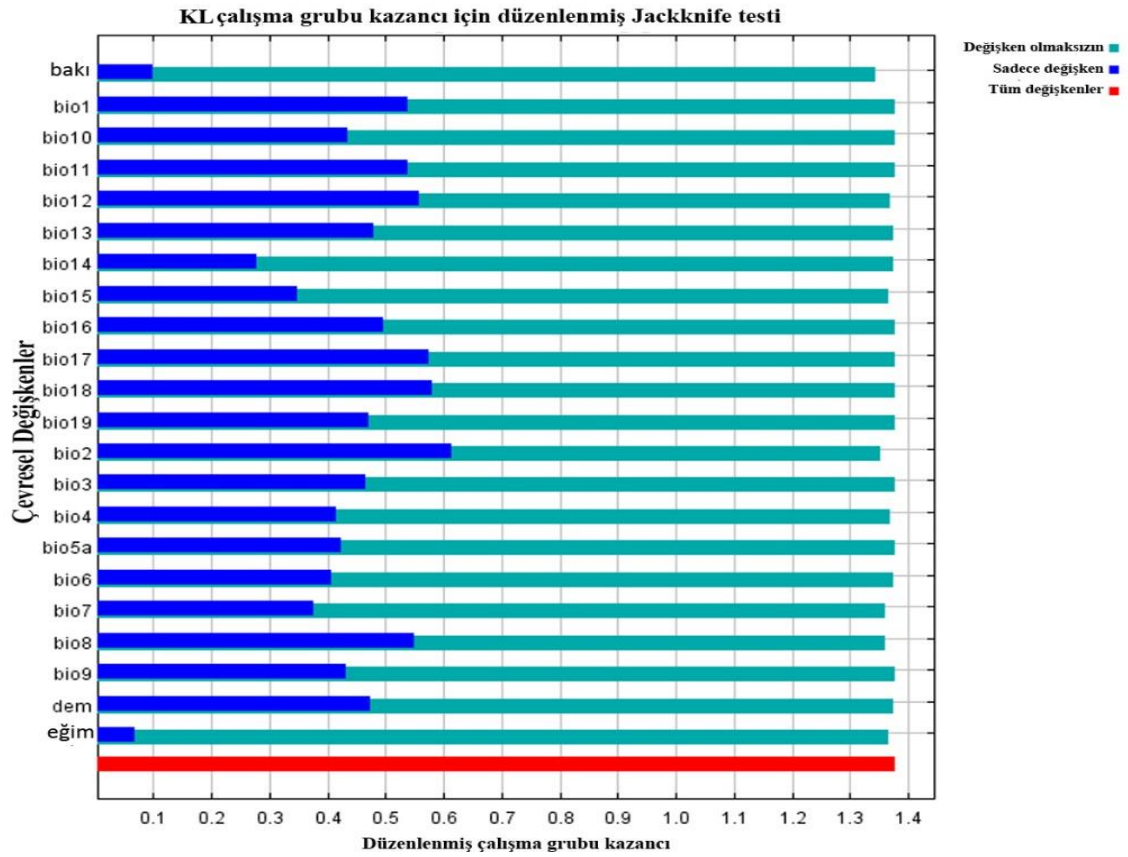
Şekil 3. MaxEnt programının ürettiği KL olgularının gelecekte (2070) Diyarbakır'da tahmini rapor edilebileceği alanlar (Mavi renkten kırmızıya görünme olasılığının arttığı alanlardır).

Jackknife analizi sonuçlarına göre (Şekil 4), Diyarbakır ilindeki olası KL dağılımını en fazla etkileyen çevresel faktörler; En nemli çeyreğin ortalama sıcaklığı (BIO8) (%23.3), Ortalama diurnal aralık (BIO2) (%20.0) ve yıllık yağış miktarı (BIO12) (%15.6) olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan tüm çevresel verilerin düzenlenmiş eğitim kazancı (regularized training gain) yaklaşık 1.5 (1.392) olarak bulunmuştur.

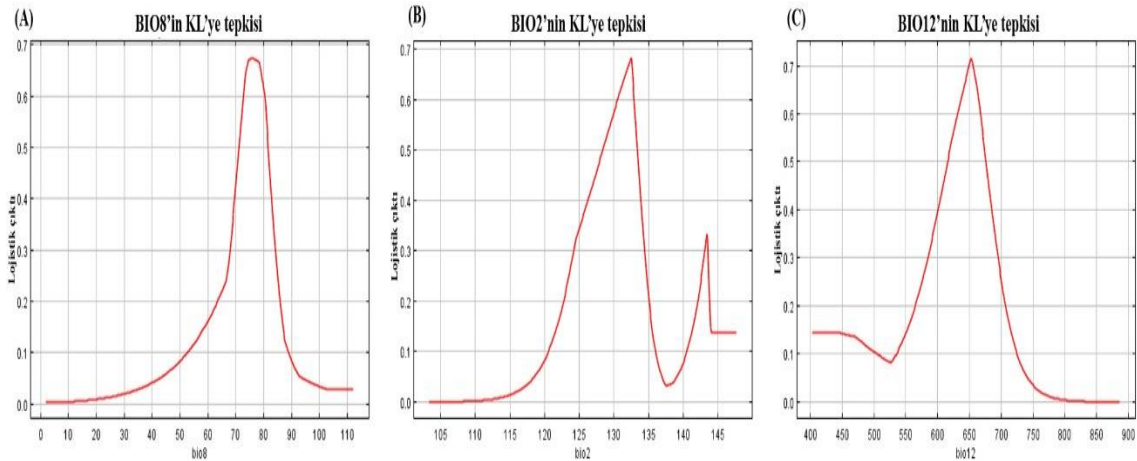
KL olası dağılımına etkili olduğu saptanan çevresel etmenlerden (BIO8, BIO2 ve BIO12) tümü Diyarbakır'da KL'nin gelecekteki dağılımı

ile doğru orantılı (Şekil 5a, Şekil 5b, Şekil 5c) olduğu belirlenmiştir.

Kutanöz leishmaniasis, Türkiye'de çoğunlukla şehirlerin periferlerinde ya da kırsal bölgelerinden rapor edilen, özellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu illeri için endemik olarak kabul edilen bir vektör hastalığıdır. Tıbbi bilimlerde, hastalıkların, teşhis, tanı ve tedavi basamaklarına ek olarak son yıllarda önemi giderek artan hastalıkların tahmini epidemiyolojik modellemeler, özellikle hastalıklara karşı alınan tedbir ve stratejilere farklı açılardan bakılmasına olanak sağlamıştır.



Şekil 4. MaxENT programında yapılan Jackknife testi sonuçları.



Şekil 5. Diyarbakır'da KL dağılımına gelecek projeksiyonunda (2070) en etkili olan çevresel etmenler: (A) BIO8 (En nemli çeyreğin ortalama sıcaklığı), (B) BIO2 (Ortalama diurnal aralık), (C) BIO12 (Yıllık yağış miktarı).

Çalışmamızda Diyarbakır ili için üretilen, KL hastalığının gelecek projeksiyondaki (2070) muhtemel dağılımını gösteren bir model üretilmiştir. Söz konusu modelde, hastalığın dağılımının gelecek dönemlerde hangi çevresel

ve biyo-iklimsel parametreler ile ilişkide olacağı vurgulanmıştır.

Günümüzde, özellikle KL olgularının dağılımına ve hastalığı bulaştıran kum sineklerinin ekolojik modellemelerini kapsayan çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu çalışmalar

saha verilerinin yanı sıra geçmişte gerçekleştirilen çalışmaların tutulan kayıtlarından ve hastalara ait lokasyon bilgilerini içeren verilerin bulunduğu kütüphanelerden elde edilen bilgiler ışığında gerçekleştirilmektedir (Ostfeld ve ark., 2005; Phillips ve ark., 2006; Abdullah ve ark., 2017).

Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerin çoğunu kapsayan ve leishmaniasisi bulaştıran vektör eklem bacaklıların dağılımını modelleyen bir çalışmada, kullandığımız biyo-iklimsel değişkenlerin tümü modele dahil edilmiş, gelecek projeksiyonumuzdan farklı olarak seçilen 2020, 2050 ve 2080 yıllarına ait modellemeler üretilmiştir. Diyarbakır 2008-2016 yılları arasında rapor edilmiş 507 KL hastasının lokasyon bilgilerine bağlı olarak üretilen 2070 yılına ait modelimizin, vektör eklem bacaklıların fauna verilerine göre üretilen söz konusu modelin, KL'yi bulaştıran *Phlebotomus (P.) sergenti* için öngörülen 2050 ve 2080 yılı prediksyonu ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca leishmaniasisin iç organlar formu olan visceral leishmaniasis (VL) vektörü olan ve günümüzde Diyarbakır'da herhangi bir kaydı bulunmayan *P. alexandri*'nin iklim değişikliğine bağlı olarak 2080 yılı için söz konusu alanlarda yaşayabileceği ve VL'i bulaştırabileceği öngörülmüştür (Chalghaf ve ark., 2018).

Tarafımızca Türkiye'de ilk kez Mersin ili için gerçekleştirilen ve KL hastalığının günümüz dağılımını tahminleyen ekolojik niş modellemesinde, 630 hastanın lokasyon bilgileri yaklaşık 1 km'lik çözünürlüğe sahip haritalara dönüştürülürken, Diyarbakır için üretilen son modelde tahmin gücü yaklaşık 30 m'lik çözünürlükle arttırılmıştır (Artun ve Kavur, 2018).

İran'da 2007-2016 yılları arasında rapor edilen KL hastalarının lokasyon bilgileri ile hastalığın vektörü *P. papatasi* ve rezervuarı *Rhombomys opimus*'un dağılımına ait tahmini içeren çalışmada AUC değerleri modelimizdeki

AUC değeri gibi tahmin gücü yüksek ve iki canlı için sırası ile 0.955 ve 0.914 olarak hesaplanmıştır (Shiravand ve ark., 2018).

Çin'de sadece VL hastalarına ait 2010-2016 yılları lokasyon bilgilerine dayalı olarak yapılan çalışmadan farklı olarak arazi örtüsüne dair 12 değişkenin hasta dağılımlarına olan etkisi üzerinde durulmuştur (Gao ve Cao, 2019).

SONUÇ

Sonuç olarak, ekolojik niş modelleme, bir çok hastalığın, etmeninin ya da vektörünün tahmini dağılımlarını günümüzde ya da gelecekte daha iyi anlaşılmasını sağlayan bulguları içermektedir. Diyarbakır'da KL'nin, çevresel etmenler ve biyo-iklimsel değişkenlere bağlı olarak dağılımını 2070 yılı için modelleyen çalışmamız, bölgedeki sağlık bakanlığı ve yerel yöneticilerin söz konusu hastalık açısından bilinçlenmesine ve konu üzerinde çalışanların bilgi birikimine katkıda bulunacak nitelikte olduğu düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamızı, "FBA-2018-10679" numaralı bireysel araştırma projesi ile destekleyen, Çukurova Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Abdullah AY, Dewan A, Shogib RI, Rahman M, Hossain F, 2017. Environmental Factors Associated with the Distribution of Visceral Leishmaniasis in Endemic Areas of Bangladesh: Modeling The Ecological Niche. Trop. Med. Int. Health, 45 (13):1-15.

Anonim 1, 2018. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Diyarbak%C4%99>. (Erişim tarihi: Ocak, 2019).

Anonim 2, 2018. WorldClim. WorldClim-global climate data. <http://www.worldclim.org/bioclim>. (Erişim tarihi: Şubat, 2018).

- Anonim 3, 2018. NASA LP DAAC, 2015, ASTER Global Dem Version 2. NASA EOSDIS Land Processes DAAC, USGS Earth Resources Observation and Science (EROS) Center, Sioux Falls, South Dakota (<https://lpdaac.usgs.gov>), (Erişim tarihi: Eylül, 2018).
- Artun A, Kavur H, 2018. Mersin’de Kutanöz Leishmaniasis’in Epidemiyolojisinin Ekolojik Niş Modellemesi Kullanılarak Tahmin Edilmesi, 42 (3):1-10.
- Aytekin S, Ertem M, Yağdıran O, Aytekin N, 2006. Clinico-epidemiologic study of Cutaneous leishmaniasis in Diyarbakir Turkey. *Dermatology Online Journal*, 12 (3):14.
- Chalghaf B, Chemkhi J, Mayala B, Harrabi M, Benie GB, Michael E, Salah AB, 2018. Ecological niche modeling predicting the potential distribution of *Leishmania* vectors in the Mediterranean basin: impact of climate change. *Parasites & Vectors*, 11:461.
- Gao X, Cao Z, 2019. Meteorological conditions, elevation and land cover as predictors for the distribution analysis of Visceral Leishmaniasis in Sinkiang province, Mainland China. *Science of the Total Environment*, 646:1111–1116.
- Gürel MS, Yeşilova Y, Ölgen MK, Özbel Y, 2012. Türkiye’de Kutanöz Leishmaniasis’in Durumu. *Turkiye Parazit Derg*, 36:121-129.
- İnci A, Düzlü Ö, 2009. Vektörler ve Vektörlerle Bulaşan Hastalıklar. *J Fac Vet Med Univ Erciyes*, 6 (1): 53-63.
- Kavur H, Arıkan H, Özbel Y, 2018. *Phlebotomus halepensis* (Diptera: Psychodidae) Vectorial Capacity in Afyon and Nigde Province, Turkey. *J. Med. Entomol*, 55(2): 317-322.
- Ostfeld RS, Glass GE, Keesing F, 2005. Spatial epidemiology: An emerging (or re-emerging) discipline. *Trends Ecol. Evol*, 20:328–336.
- Özbel Y, 2007. Tıbbi Parazit Hastalıkları. *Türkiye Parazitoloji Derneği Yayınları No: 926*, s. 197-241, İzmir-Türkiye.
- Özkeklikçi A, Karakuş M, Özbel Y, Töz S, 2017. The New Situation of Cutaneous Leishmaniasis After Syrian Civil War in Gaziantep City, Southeastern Region of Turkey. *Acta Tropica*, 166:35–38.
- Phillips SJ, Anderson RP, Schapired RE, 2006. Maximum entropy modeling of species geographic distributions. *Ecological Modelling*, 190:231-259.
- Shiravand B, Ali A, Tafti D, Bojd AAH, Almodaresi SA, Mirzaei M, Abai MR, 2018. Modeling spatial risk of Zoonotic Cutaneous Leishmaniasis in Central Iran. *Acta Tropica*, 185: 327–335.
- Sofizadeh A, Rassi Y, Vatandoost H, Bojd AAH, Mollalo A, Rafizadeh S, Akhavan AA, 2017. Predicting the Distribution of *Phlebotomus papatasi* (Diptera: Psychodidae), the Primary Vector of Zoonotic Cutaneous Leishmaniasis, in Golestan Province of Iran Using Ecological Niche Modeling: Comparison of MaxEnt and GARP Models. *J. Med. Entomol*, 54 (2):312–320.
- Tecim V, 2008. Harita Tabanlı Bilgi Yönetimi. *Renk Form Yayınevi No: 362*, s. 150-151, İzmir-Türkiye.

In Vivo Hepato-Nephroprotective Role of *Nigella sativa* Seed Extract Against Lead Nitrate [Pb(NO₃)₂] Induced Toxicity in Albino Mice

Kürşad YAPAR¹ Kültiğın ÇAVUŞOĞLU² Emine YALÇIN^{2*} Ali ACAR³ Baran SEVEN⁴

ABSTRACT: In this study, toxic effects of lead nitrate [Pb(NO₃)₂] and the hepato-nephroprotective role of *Nigella sativa* seed extract (NSSE) against toxicity were studied in albino mice. For this aim, mice were randomly divided into six groups as: Group I treated with tap water, Group II: 300 mg kg⁻¹ bw NSSE, Group III: 600 mg kg⁻¹ bw NSSE, Group IV: 500 mg kg⁻¹ bw Pb(NO₃)₂, Group V: 300 mg kg⁻¹ bw NSSE+500 mg kg⁻¹ bw Pb(NO₃)₂, Group VI: 600 mg kg⁻¹ bw NSSE+500 mg kg⁻¹ bw Pb(NO₃)₂. After experimental procedure the changes in blood urea nitrogen (BUN), creatinine, alanine transaminase (ALT), aspartate transaminase (AST) levels of blood serum, glutathione (GSH) and malondialdehyde (MDA) levels of liver and kidney tissues were investigated. And also histopathological examinations of liver and kidney tissues were studied. At result, significant increases were observed in BUN, creatinine, ALT, AST levels of mice treated with Pb(NO₃)₂. GSH levels were decreased, MDA levels were increased in kidney and liver tissues after Pb(NO₃)₂ treatment. In histopathological examinations binucleated cell, karyomegaly, stellate cell and bilirubin pigment deposit were observed in liver tissue while hyaline cast, thickening of the basement membrane, albuminoid content and inflammatory leukocytes were observed in kidney tissue in Group IV. NSSE treatment in Group V and VI was ameliorated the toxic changes in level of serum parameters, GSH and MDA levels and histopathological damages of tested tissues. As a result, it was determined that NSSE decreases hepato-nephrotoxicity with a dose dependent manner induced by Pb(NO₃)₂ and leads to an improvement associated with its components.

Keywords: Biochemical parameters, glutathione, lead nitrate, malondialdehyde, *Nigella sativa* seed extract

¹ Kürşad YAPAR (Orcid ID: 0000-0003-0287-4521), Giresun University, Department of Pharmacology, Faculty of Medicine, Giresun, Turkey.

² Kültiğın ÇAVUŞOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-4767-9132), Emine YALÇIN (Orcid ID: 0000-0002-5280-5375), Giresun University, Department of Biology, Faculty of Science and Art, Giresun, Turkey.

³ Ali ACAR (Orcid ID: 0000-0001-8617-2206), Giresun University, Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, Giresun, Turkey.

⁴ Baran SEVEN (Orcid ID: 0000-0002-8640-5935), Giresun University, Institute of Science and Technology, Department of Biology, Giresun, Turkey.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emine YALÇIN, e-mail: emine.yalcin@giresun.edu.tr

The article was presented as a poster at the Ecology Congress held in Kayseri on May 11-13, 2017.

ETİK KURUL ONAYI / ETHICS COMMITTEE APPROVAL: Bu makale yer alan hayvan deneyi için “Giresun Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Komisyonu”nun Karar Tarih: 27.04.2016 ve Karar No:2016/01 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır.

Geliş tarihi / Received: 28.03.2019
Kabul tarihi / Accepted: 16.04.2019

INTRODUCTION

The rapid increase in the world's population and the industrialization has brought along many problems. Environmental pollution and the negative impacts of pollution on living organisms are the most important problems. Nowadays, various chemical substances are used in many sectors in industrial sectors. Heavy metals are chemicals frequently used in industrial areas which cause environmental pollution and have serious toxic effects on living organisms. Heavy metals are elements with a specific gravity greater than 5 g cm⁻³ and an atomic number greater than 20 (Kafadar and Saygıdeger, 2010). Heavy metals contaminate the environment by natural ways or by various industrial activities. Natural contamination is caused by soil erosion, volcanic activity and atmospheric particles, while industrial contamination occurs as a result of metal processing, textile and nuclear sectors (Gur et al., 2004). Lead (Pb) is one of the most toxic elements naturally occurring on Earth and is one of the most utilized metals in the world. Pb contaminates the environment, especially the atmosphere as a metal or compound and has high toxicity due to its accumulation properties. Pb is used in the production of petrol additives, automobile parts, pesticides and batteries. Moreover, urban wastes, exhaust fumes of vehicles, mineral and volcanic activities, fertilizers and drugs used in agriculture are the main causes of Pb contamination (Kennedy and Gonsalves, 1987; Abdullahi, 2013). No matter which exposure occurs Pb exposure causes serious toxic effects on organisms. Kidneys and liver are severely affected by Pb toxicity and high Pb concentrations can cause brain damage, seizures, coma and death. In many studies, Pb exposure was reported to cause fatigue, nervousness, decreased sensory and motor reaction times, cardiovascular system disorders and myocardial infarction (Abdullahi, 2013).

The usage of natural supplements without side effects against the toxic effects of chemicals is quite popular recently. *Nigella sativa* seed is a natural nutrient that has a long established historical basis for health problems which is belongs to the Ranunculaceae family (Ahmad et al., 2014). NSS contains different constituents such as carbohydrates, fats, essential amino acids, vitamins and is a strong source of potassium, calcium and iron. Studies in the literature have shown that *Nigella sativa* seed extract (NSSE) has antimicrobial, anti-inflammatory, antihypertensive, analgesic, anticarcinogenic, hypoglycemic, hepatoprotective and antioxidant effects (Shrivastava et al., 2011; Norsharina et al., 2011). The activity of NSSE is mostly due to oil and quinone components, and in particular, 30-48% of the total compounds constitute timocinone, which is an important bioactive component. Other functional components of the NSSE include p-cymene, carvacrol, thymohydroquinone, dihydrothymoquinone, α -thujene, thymol, t-anethole, p-pinene, a-pinene and p-terpinen (Norsharina et al., 2011).

In this study, toxic effects of Pb(NO₃)₂ were investigated by terms of biochemical aspects in albino mice and protective role of NSSE against the toxic effects was investigated. ALT and AST were investigated as liver damage markers and also BUN and creatinine were as renal failure indicator. In order to evaluate the antioxidant balance in kidney and liver tissues, GSH and MDA levels were also investigated. The histopathological preparations of both tissues were examined and the damages were revealed in detail.

MATERIAL AND METHODS

Animals and Chemical

Pb(NO₃)₂ and other chemicals were obtained from Sigma-Aldrich Inc. NSSEE (grounded black seed powder) was obtained from 1001Natural. In this study, 36 adult *Mus*

musculus var. *albinos* mice with 25-30 g weight maintained in Giresun University Experimental Animals Research Laboratory were used.

Experimental Protocol

The experiments were carried out with 36 male *Mus musculus* var. *albino* mice (12–14 weeks old, body weight of 25–30 g). The mice were housed in stainless steel cages and kept under controlled conditions at $22 \pm 3^\circ\text{C}$, $55 \pm 5\%$ relative humidity and a 12-hour light/dark cycle throughout the experiment. In this study, the methods and techniques applied to mice were carried out according to the guidelines set by the World Health Organization (Geneva, Switzerland) and the ethical standards of the local ethical committee for animal experiments at Giresun University (Protocol date: 27.04.2016, Decision number: 2016/01).

Animals were assigned to 6 groups, 1 as control and 5 as treatment groups and each group contained 6 animals. During the 10 weeks application period, mice in the control group were fed orally with tap water and mice in the Group II and Group III were respectively fed orally with $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ and $600 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ doses of NSSE. Mice in Group IV were fed orally with $500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ Pb, mice in Group V were fed orally with $500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ Pb+ $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ NSSE seeds and mice in Group VI were fed orally with $500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ Pb+ $600 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw}$ NSSE.

Serum Analysis

For serum isolation, whole blood samples were collected by cardiac puncture under mild ether anesthesia. Blood samples were transferred directly into plain vacutainer tubes, centrifuged at $1200g$ for 10 min at 4°C and stored at -20°C until analysis. Blood BUN (Teco Diagnostics, CAT. NO: B549–150, USA), creatinine (Teco Diagnostics, CAT. NO: C513–480, USA), AST (Teco Diagnostics, AST/GOT Liquid Reagent, CAT.NO: A559–150, U.S.A) and ALT (Teco Diagnostics, ALT/GPT Liquid Reagent, CAT.

NO: A524–150, U.S.A) levels were measured by using commercially available test kits with a Medispec 99 M Chemistry autoanalyzer.

GSH and MDA Analysis

At the end of the treatment period, animals were sacrificed after an overnight fasting, by exsanguinations under ether anesthesia. The liver and kidney tissues of each animal were removed, cleaned, dried and processed for biochemical measurements. The tissues were homogenized in cold 0.15 M KCl by a homogenizer (Ultraturrax Type T25-B, IKA Labartechnie) at 16000 rpm for 3 min. The homogenates were centrifuged at 5000 g at 4°C for 1 h. The supernatants were stored at -40°C until they were analyzed. Tissue GSH and MDA contents were measured colorimetrically as described by Beutler et al., (1963) and Yoshiko et al., (1979), respectively.

Histopathological Examination

For histopathological examination, fresh tissue samples of liver and kidney were fixed in 10% neutral buffered formalin solution for routine processing and embedded in paraffin wax sectioned at 5 micron then stained with Hematoxylin and Eosin (H–E). Histopathological changes were semiquantitatively assessed under a light microscope with an ocular with grids and 4x, 10x, 40x objective, respectively.

Statistical Analysis

The statistical analyses were carried out with SPSS for Windows v22.0 (IBM Corp.). Results were analyzed using one-way ANOVA and Duncan's test. Data for MDA and GSH were given as mean \pm standard error (SE), while the mean \pm standard deviation (SD) was shown for AST, ALT, BUN and creatinine, and values of $p < 0.05$ are considered statistically significant.

RESULTS AND DISCUSSION

Biochemical Changes

The effects of Pb(NO₃)₂ and NSSE treatment on some biochemical parameters of mice were shown in Table 1. Both dose of NSSE administration in Group II and III did not alter the level of serum parameters when compared to the control values. The levels of selected parameters showed similar levels in Group I, II and III. These results indicate that both doses of NSSE treatment-alone do not cause any changes in AST, ALT, BUN and creatinine levels. However, significant changes were observed in Pb(NO₃)₂ treated group (p<0.05). AST, ALT, BUN and creatinine levels were 1.75, 1.59, 1.66,

2.82 times higher in Group IV compared to control group. This result showed that creatinine level was more sensitive to Pb(NO₃)₂ toxicity compared to other parameters. In Group V and VI, NSSE administration with Pb(NO₃)₂ treatment significantly reverted the increase of AST, ALT, BUN and creatinine levels. For confirm this hypothesis, it can be said that creatinine level was found as 2.82 times and 1.77 times higher than control level in Group IV and Group VI, respectively. This result concluded that NSSE treatment decreased the Pb(NO₃)₂ induced toxicity and showed a protective effect in a rate of 63%. These results can be explained by protective role of NSSE.

Table 1. The effects of Pb(NO₃)₂ and NSSE treatment on some biochemical parameters

	AST (U L ⁻¹)	ALT (U L ⁻¹)	BUN (mg L ⁻¹)	Creatinine (mg L ⁻¹)
Group I	35.54±3.72 ^d	44.15±2.69 ^d	19.33±2.10 ^d	2.14±0.53 ^c
Group II	35.24±4.13 ^d	43.51±2.53 ^d	19.37±2.03 ^d	2.10±0.53 ^c
Group III	34.88±3.26 ^d	44.09±1.88 ^d	19.49±2.02 ^d	2.16±0.35 ^c
Group IV	62.05±2.68 ^a	70.26±3.07 ^a	32.12±2.77 ^a	6.03±0.91 ^a
Group V	51.52±2.69 ^b	58.53±4.46 ^b	27.74±2.64 ^b	4.50±0.71 ^b
Group VI	40.53±2.72 ^c	50.20±3.41 ^c	22.54±2.14 ^c	3.79±0.81 ^b

*Means with the different letters in the same column are statistically significant (p<0.05)

Oxidative Stress and Lipid Peroxidation

The effects of Pb(NO₃)₂ and NSSE treatment on MDA and GSH levels of liver and kidney tissues was shown in Figure 1 and Figure 2. The levels of MDA and GSH levels in related tissues showed similar rates in Group I, II and III. However, MDA and GSH level of liver and kidney tissues showed significant changes after Pb(NO₃)₂ treatment. Namely, Pb(NO₃)₂ treatment caused an increase in MDA levels of liver and kidney tissues but caused a decrease in GSH levels. After Pb(NO₃)₂ exposure, MDA levels of liver and kidney tissues were 2.16 and 1.99 times higher, GSH levels were 2.04 and 2.44 times lower compared to control, respectively. The administration of NSSE with Pb(NO₃)₂ treatment significantly ameliorated the changes in MDA and GSH levels, and these results can be explained by protective role of NSSE.

Histopathological Changes

Histopathology of liver and kidney tissues after Pb(NO₃)₂ treatment was also investigated. There were no change in the histological examinations of the kidney and liver tissues of Groups I, II and III. In histopathological examinations of Pb(NO₃)₂ treated kidney (Group IV) hyaline cast, thickening of the basement membrane, albuminoid content and inflammatory leukocytes were observed (Figure 3E and 3F). Binucleated cell, karyomegaly, stellate cell and bilirubin pigment deposit were observed in Pb(NO₃)₂ treated liver tissue. Two different doses of NSSE treatment showed a partial improvement in the histopathological changes (Table 2). In Group V and VI, NSSE treatment significantly decreased the levels of histopathological findings compared to group IV.

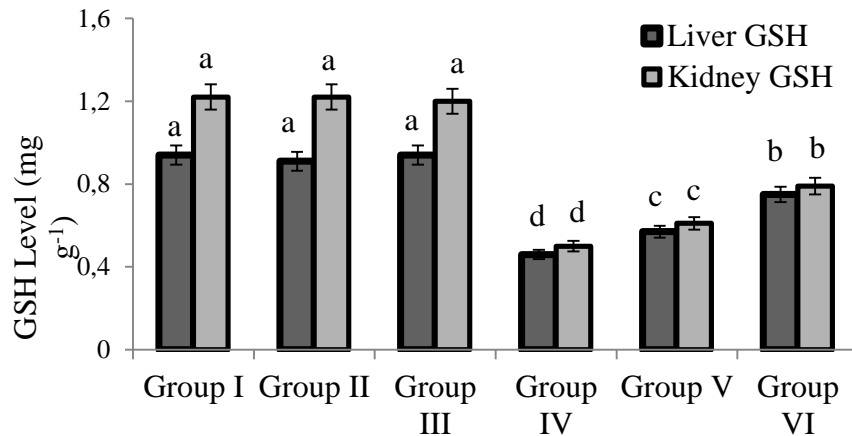


Figure 1. The effects of Pb(NO₃)₂ and NSSE treatment on GSH levels of liver and kidney. Each histogram is a decimal mean; the vertical lines above the bars indicate standard error. The averages indicated by different letters (a-d) were statistically significant ($p < 0.05$).

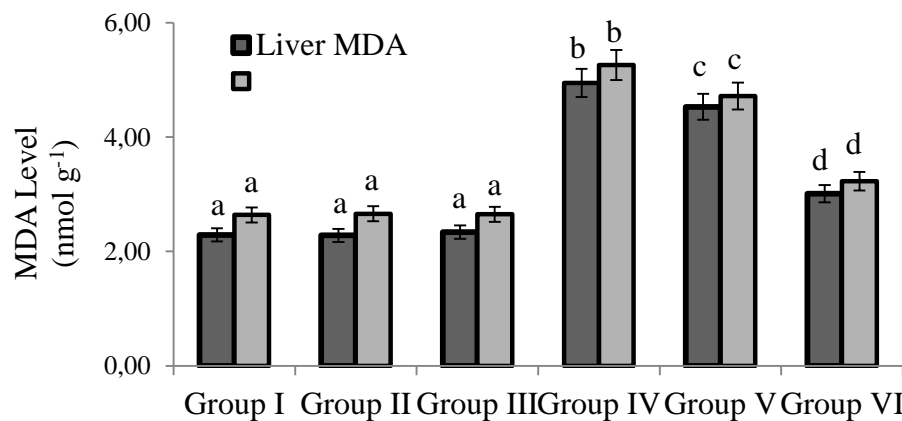


Figure 2. The effects of Pb(NO₃)₂ and NSSE treatment on MDA levels of liver and kidney tissues. Each histogram is a decimal mean; the vertical lines above the bars indicate standard error. The averages indicated by different letters (a-d) were statistically significant ($p < 0.05$).

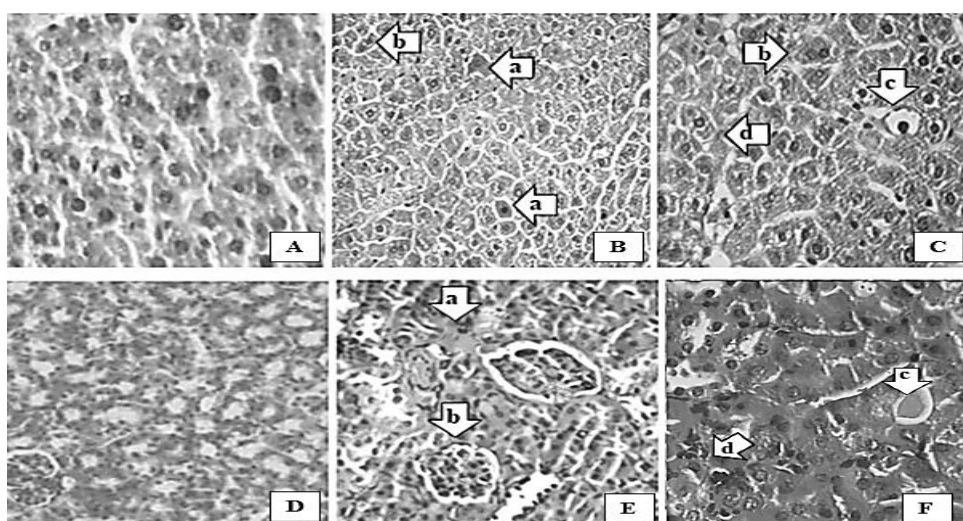


Figure 3. Histopathology of liver and kidney (A: control group of liver tissue, B: arrow a. karyomegaly, b. binucleated cell, C: arrow c. stellate cell, d. bilirubin pigment in Pb(NO₃)₂ treated liver, D: kidney tissue of the control group, E: arrow a. hyaline cast, b. thickening of the basement membrane, C: arrow c. albuminoid content, d. inflammatory leukocytes in Pb(NO₃)₂ treated kidney)

Table 2. Histopathological evaluation of tissues treated with Pb(NO₃)₂ and NSSE

	Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI
Liver						
Stellate cell	-	-	-	++	++	+
Bilirubin pigment	-	-	-	+	+	-
Karyomegaly	-	-	-	++++	+++	++
Binucleated cell	-	+	-	+++	++	+
Kidney						
Hyaline cast	-	-	-	+++	++	+
Thickening of the basement membrane	-	-	-	+++	++	+
Albuminoid content	-	-	-	++	++	+
Inflammatory leukocytes	-	-	-	++++	+++	++

*(-): No change, (+): mild change, (++) : moderate change, (+++) : severe change, (++++): hard change

In this study, *in vivo* effects of Pb(NO₃)₂ in Swiss albino mice and the protective effects of NSSE against toxicity were investigated. According to histological and biochemical results, we confirmed that, 500 mg kg⁻¹ Pb(NO₃)₂ exhibits toxic effects especially on liver and kidney tissues and NSSE show a protective effect against these toxic effects. After Pb(NO₃)₂ treatment, serum ALT and AST levels of albino mice showed a strong increase and elevated liver enzymes may indicate inflammation or degeneration of hepatic function and hepatic injury. These alterations observed in this study can be explained by the direct or indirect toxic effects of Pb. Pb causes oxidative stress in cells and results in destruction of membrane lipids, proteins, cell membrane and consequently cell deformation (Kasperczyk et al. 2014). As a result of these toxic effects, normally the enzymes in the cytoplasm of hepatocytes pass into the bloodstream and the levels in the blood increase abnormally and this increase in serum AST and ALT levels indicates liver damage (Pari and Murugan, 2004; Stefano et al., 2006). Mazreku et al., (2017) observed significant increases in ALT and AST levels of albino mice treated with 90 mg kg⁻¹ Pb (II) acetate and reported that the increase was more pronounced at AST level. In this study, serum BUN and creatinine levels showed a strong increase after Pb(NO₃)₂ treatment and this

increase indicates renal damage. The nephrotic syndrome causes increases in blood levels of creatinine and BUN, which are two biochemical indicators of kidney damage (Ebert and Nagar, 2008). Similarly, Zhang et al., (2013) reported that serum BUN and creatinine levels were notably elevated in 40 mg kg⁻¹ day Pb acetate treated mice.

In order to determine the effects of Pb(NO₃)₂ treatment on oxidative parameters MDA and GSH levels of liver and kidney of tissues were examined. As a result, a significant increase in MDA and a significant decrease in GSH levels of tissues exposed to Pb(NO₃)₂ were observed which is in agreement with the previous studies (Cavusoglu et al., 2011). Pb is reported to disrupt the antioxidant balance in the cell by causing oxidative damage (Kasperczyk et al. 2014). When the oxidant and antioxidant balance in the cell deteriorates, irreversible damage occurs in the cells. Therefore, changes in tissue GSH and MDA ratios are an important indicator of oxidative damage (Jones, 2002; Gilmore and Kirby, 2004). A decrease in GSH level and an increase in MDA level indicate oxidative damages in liver and kidney tissues induced by Pb(NO₃)₂. The increase in AST and ALT levels, and a change in liver MDA and GSH levels indicate significant liver damage. Similarly, an increase in BUN and creatinine levels, and a change in kidney MDA and GSH

levels indicate kidney damage. Tissue histopathology was examined to confirm these results. In histopathological examinations hyaline cast, thickening of the basement membrane, albumin content and inflammatory leukocytes were observed in Pb(NO₃)₂ treated kidney tissue. Binucleated cell, karyomegaly, stellate cell and bilirubin pigment deposit were observed in Pb(NO₃)₂ treated liver tissue. These findings are the evidence of pathological damages induced by Pb(NO₃)₂ in the liver and kidneys and support the changes in biochemical and oxidative parameters. Toxicity of Pb(NO₃)₂ observed in this study can be explained by Pb²⁺ toxicity which is ionized in water. Pb(NO₃)₂ readily dissolves in water to give Pb²⁺ and NO⁻³ ions. The ionic mechanism of Pb toxicity results from the ability to replace cations such as Ca and Na. Such cations are very important for the survival and continuity of cells, and the replacement of these cations leads to inhibition of many metabolic pathways. Significant deterioration occurs in various biological processes such as cell adhesion, intracellular and intracellular signaling, protein folding, ionic transport, enzyme regulation (Flora et al., 2008). Deterioration of the cells affects the tissues and the damage to the tissues affects whole organism.

Also 300 mg kg⁻¹ and 600 mg kg⁻¹ NSSE treatment in Group V and VI showed a partial improvement in biochemical parameters, GSH and MDA levels and exhibited a clear protective effect against pathological damages compared to Group IV. It was shown that NSSE treatment has a dose-dependent protective effect against Pb(NO₃)₂ toxicity. Many studies have demonstrated the analgesic, antilipemic, postcoital contraceptive, diuretic and antihypertensive, bronchodilator and calcium antagonist, histamine release inhibitor, hepatoprotective, anthelmintic, antifungal, antimicrobial, anticancer and anti-inflammatory

activities of NSSE (Shrivastava et al., 2011; Ahmad et al., 2014). The majority of these activities are related to the phytochemical content of the seed. Phytochemical studies determined that more than 100 ingredients were found in NSSE. A combination of fatty acids, essential oils and trace elements is believed to contribute to the pharmacological activity. Several studies have demonstrated the antioxidant and protective activities of NSSE. The protective effect of NSSE observed in this study can be explained by the inhibition of oxidative damage induced by Pb(NO₃)₂. Similar, Rastogi et al., (2010) have investigated the protective effects of *N. sativa* against radiation-induced oxidative damage and results indicated that *N. sativa* has a significant protection. Yesmin et al., (2013) examined the protective effects of *N. sativa* against liver damage associated with oxidative stress and reported that pretreatment with *N. sativa* decreased the serum ALT, hepatic MDA level and increased hepatic GSH in rats.

CONCLUSION

The Pb(NO₃)₂, which is frequently used in industrial areas and contaminated the environment, causes various toxic effects. In this study, the toxic effects of Pb(NO₃)₂ treatment in albino mice were evaluated by biochemical aspect and the protective effects of NSSE against these toxic effects were examined. As a result, it was observed that Pb(NO₃)₂ treatment causes abnormal changes in the biochemical parameters that indicate liver and kidney damage and cause serious pathological findings in these tissues. It has been found that NSSE decreases the toxicity in a dose dependent manner and leads to an improvement in all parameters. Therefore, it has been determined that NSSE can be used as a protective food against the toxic effects generated by chemicals, especially heavy metals.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is financially supported by Giresun University Scientific Research Projects Department under SAĞ-BAP-A-140316-92 code project.

REFERENCES

- Abdullahi MS, 2013. Toxic Effects of Lead in Humans: an Overview. *Global Advanced Research Journal of Environmental Science and Toxicology*, 2 (6): 157-162.
- Ahmad I, Tripathi J, Sharma M, Karchulli MS, Umer L, 2014. *Nigella sativa* - a Medicinal Herb with Immense Therapeutic Potential (a Systematic Review). *International Journal of Biological & Pharmaceutical Research*, 5: 755-762.
- Beutler E, Duron O, Kelly BM, 1963. Improved Method for the Determination of Blood Glutathione. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 61: 882-888.
- Cavusoglu K, Yapar K, Oruc E, Yalcin E, 2011. The Protective Effect of Royal Jelly on chronic Lambda-Cyhalothrin Toxicity: Serum Biochemical Parameters, Lipid Peroxidation, and Genotoxic and Histopathological Alterations in Swiss Albino Mice. *Journal of Medicinal Food*, 14 (10): 1229-1237.
- Ebert EC, Nagar M, 2008. Gastrointestinal Manifestations of Amyloidosis. *American Journal of Gastroenterology*, 103 (3): 776-787.
- Flora SJS, Mittal M, Mehta A, 2008. Heavy Metal Induced Oxidative Stress & Its Possible Reversal by Chelation Therapy. *Indian Journal of Medical Research*, 128: 501-523.
- Gilmore WJ, Kirby GM, 2004. Endoplasmic Reticulum Stress Due to Altered Cellular Redox Status Positively Regulates Murine Hepatic CYP2A5 Expression. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 308: 600-608.
- Gur N, Topdemir A, Munzuroglu O, Cobanoglu D, 2004. Effects of Heavy Metals (Cu⁺⁺, Pb⁺⁺, Hg⁺⁺, Cd⁺⁺) on Pollen Germination and Tube Growth of *Clivia* sp. *Firat University Turkish Journal of Science & Technology*, 16 (2): 177-182.
- Jones DP, 2002. Redox Potential of GSH/GSSG Couple: Assay and Biological Significance. *Methods in Enzymology*, 348: 93-112.
- Kafadar F, Saygıdeger S, 2010. Determination of Lead (Pb) Content in Some Agricultural Plants Irrigated with Industrial Waste Water Around Gaziantep Province. *Ekoloji*, 19 (75): 41-48.
- Kasperczyk A, Slowinska-Lozynska L, Dobrakowski M, Zalejska-Fiolka J, Kasperczyk S, 2014. The Effect of Lead-Induced Oxidative Stress on Blood Viscosity and Rheological Properties of Erythrocytes in Lead Exposed Humans. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*, 56 (3): 187-195.
- Kennedy CD, Gonsalves F, 1987. The Action of Divalent Zinc, Cadmium, Mercury, Copper and Lead on the Trans-Root Potential and Efflux of Excised Roots. *Journal of Experimental Botany*, 38 (5): 800-817.
- Mazreku IN, Ahmetaj H, Aliko V, Bislimi K, Halili F, Halili J, 2017. Activity of Catalase (CAT), ALT and AST in Different Organs of Swiss Albino Mice Treated with Lead Acetate, Vitamin C and Magnesium-L-Threonate. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, 11 (11): 1-4.
- Norsharina I, Maznah I, Aied AA, Ghanya AN, 2011. Thymoquinone Rich Fraction from *Nigella sativa* and Thymoquinone are Cytotoxic Towards Colon and Leukemic Carcinoma Cell Lines. *Journal of Medicinal Plant Research*, 5 (15): 3359-3366.
- Pari L, Murugan P, 2004. Protective Role of Tetrahydrocurcumin Against Erythromycin Estolate induced Hepatotoxicity. *Pharmacological Research*, 49: 481-486.

- Rastogi L, Feroz S, Pandey BN, Jagtap A, Mishra KP, 2010. Protection Against Radiation-Induced Oxidative Damage by an Ethanolic Extract of *Nigella sativa* L. *International Journal of Radiation Biology*, 86 (9): 719-731.
- Shrivastava R, Agrawal R, Parveen Z, 2011. A Review on Therapeutic Applications of *Nigella sativa*. *Journal of Chemical Sciences*, 1: 241-248.
- Stefano G, Fiume L, Domenicali M, Busi C, Chieco P, Kratz F, 2006. Doxorubicin Coupled to Lactosaminated Albumin: Effects on Rats with Liver Fibrosis and Cirrhosis. *Digestive and Liver Disease*, 38 (6): 404-408.
- Yesmin F, Rahman Z, Dewan JF, Helali AM, Rahman NIA, Alattraqchi AG, Ahmed Arefuddin, Yousuf R, Salam A, Haque M, 2013. Hepatoprotective Role of the Aqueous and N-Hexane Extracts of *Nigella sativa* Linn. in Experimental Liver Damage in Rats. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 6: 205-209.
- Yoshioka T, Kawada K, Shimada T, Mori M, 1979. Lipid Peroxidation in Maternal and Cord Blood and Protective Mechanism Against Activated-Oxygen Toxicity in the Blood. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 135 (3): 372-376.
- Zhang J, Cao H, Zhang Y, Zhang Y, Ma J, Wang J, Gao Y, Zhang X, Zhang F, Chu L, 2013. Nephroprotective Effect of Calcium Channel Blockers Against Toxicity of Lead Exposure in Mice. *Toxicology Letters*, 218 (3): 273-280.

Hünnap (*Ziziphus jujuba* Mill.) Meyvesi: Geçmişten Günümüze Tıbbi Önemi

Yasemin KEMEÇ HÜRKAN^{1*}

ÖZET: Hünnap başta Çin olmak üzere, Hindistan, Güney Avrupa, Anadolu, Ortadoğu’da yayılış gösteren, ekstrem koşullara dayanıklı ağaç ya da çalı formunda bir bitkidir. Bitkinin meyve, yaprak, tohum, kabuk gibi kısımları çeşitli hastalıkların tedavisi için potansiyel ilaç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bitkinin bu kısımlarında fenolik bileşikler, alkaloidler, vitaminler, mineraller, yağ asitleri, karbonhidratlar ve proteinlerin varlığı sayesinde hastalıkları önlediği çeşitli çalışmalar ile kanıtlanmıştır. İçeriğindeki ursolik asit, oleanoik asit, betulnik asit gibi triterpenik asitlerin kanserde apoptozu durdurduğu bildirilmiştir. Hünnap bitkisinin yaprakları diyabet, obezite, alerji tedavisinde, ağaç kabukları ve meyvesi antimikrobiyal etkisi nedeniyle enfeksiyon tedavisinde, çekirdek, kabuk ve yaprakları sakinleştirici olarak, betulnik asit, zizyberanalik asit, oleanolik asit, ursolik asit gibi triterpenik asitler iltihap giderici olarak, polisakkaritler bağışıklık sistemi güçlendirici olarak kullanımının olabileceği çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır. Ülkemizde hünnap bitkisiyle ilgili yeterli çalışma yapılmaması bitkinin tıbbi öneminin bilinmemesine neden olmaktadır. Fitokimyasal, medikal ve klinik farmakoloji ve toksikoloji çalışmalarının artırılması gerekmektedir. Bu derlemenin ileride yapılacak çalışmalar için ana literatür olma potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hünnap, *Ziziphus jujuba*, Sekonder Metabolit, Fenolik Bileşikler, Triterpenik Asitler

Jujuba (*Ziziphus jujuba* Mill.) Fruit: Medical Importance from Past to Present

ABSTRACT: Jujube is a plant in the form of tree or shrub that is resistant to extreme conditions. It is distributed especially in China, India, Southern Europe, Anatolia and the Middle East. Fruits, leaves, seeds and fruit peels parts of the plant are used as a potential drug source for the treatment of various diseases. Phenolic compounds, alkaloids, vitamins, minerals, fatty acids, carbohydrates and proteins in these parts of the plant have been proven by various studies to prevent diseases. It has been reported that triterpenic acids, such as ursolic acid, oleanoic acid and betulnic acid, have stopped apoptosis in cancer. It has been proven by various studies that leaves of the jujuba plant are used in the treatment diabetes, obesity, allergy; barks and fruits in the treatment of infection due to the antimicrobial effect; seeds, fruit peels and leaves as antianxiety agent. Its triterpenic acids such as zyutricanic acid, oleanolic acid, ursolic acid have anti-inflammatory, polysaccharides as an immune system enhancer effects. In Turkey, the lack of adequate study related to the jujuba plant causes the medical importance of the plant is unknown. Phytochemical, medical, clinical pharmacology and toxicology studies need to be increased. This review is thought to have the potential to be the main literature for future studies.

Keywords: Jujuba, *Ziziphus jujuba*, Secondary Metabolite, Phenolic Compounds, Triterpenic Acids

¹ Yasemin KEMEÇ HÜRKAN (Orcid ID: 0000-0003-4089-2683), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Çanakkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Yasemin KEMEÇ HÜRKAN, e-mail: kemecyasemin@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 08.02.2019
Kabul tarihi / Accepted: 17.04.2019

GİRİŞ

Hünnap (*Ziziphus jujuba* Mill.) Rhamnaceae familyasına ait, Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında çiçeklenen, 5-10 m yüksekliğe sahip ağaç ya da çalı formunda bir bitkidir. Meyveleri 2 cm uzunlukta hurma şeklinde olup tatlı müsilaj kıvamındadır. Olgunlaşmamış meyveleri yeşil, olgunlaşan meyveler ise sarı veya kırmızıdan kahverengiye kadar farklı renklerde olabilmektedir (Davis, 1967; Özkan, 2017). Hünnap bir ılıman iklim bitkisi olup, deniz seviyesinden 1700 metreye kadar bulunabilen, -20°C sıcaklığa dayanıklı, humusça ve kireççe zengin, kumlu, geçirgen ve verimli topraklarda aşırı yağışlara ve kuraklığa dayanıklı bir bitkidir (Ecevit ve ark., 2002; Kavas ve Dalkılıç, 2015). Hünnapın yaklaşık olarak 56 cins ve 900 türü olduğu bilinmektedir (Anşin ve Özkan, 1997). Türkiye’de 6 cins (*Frangula*, *Colletia*, *Hovenia*, *Rhamnus*, *Paliurus* ve *Ziziphus*) ve bunlara bağlı olarak 25 tür doğal olarak yayılış göstermektedir (Davis, 1967; Anşin ve Özkan, 1997). Hünnap bitkisinin anavatanı Çin’in Yunnan eyaleti olup, Çin’de 7000 yıldan beri gıda ve tıbbi amaçlı kullanılmak için yetiştirilmektedir. Bitkinin doğal yayılma alanı Rusya, Ortadoğu, Hindistan, Güney Avrupa, Anadolu ve Kuzey Afrika’dır (Mengjun, 2003; Reichl, 1991). Ülkemizde Batı ve Güney Anadolu’da kültürü yapılan hünnap Isparta, Hatay, İskenderun, Antalya, Kayseri, Bursa, Çanakkale, İstanbul, Tekirdağ, Sinop ve Aydın illerinde yetiştirilirken daha çok Denizli ilinde doğal olarak yayılış göstermektedir (Davis, 1967; Karıncalı, 2003; Kavas ve Dalkılıç, 2015). Doğu, Güneydoğu ve Ortadoğu İran’da “annab”, Güney Afrika’dan Orta Doğu’ya Hint Yarımadası’na kadar “ber” olarak adlandırılmıştır.

İbn-i Sina hazırladığı reçetede hünnap bitkisini öksürük kesici, laksatif, tansiyon düşürücü, sindirim düzensizliği ve mide ülseri tedavisinde kullanmıştır (Hamedî ve ark., 2015).

Çin’de “hayatın meyvesi” olarak adlandırılan hünnap meyvesinin olgun ve kuru meyveleri afrodisyak, laksatif ve panzehir olarak kullanılmaktadır (Yu ve ark., 2012). 20. yüzyılın başları ve ortalarına kadar İspanya kırsal kesimindeki insanlar tarafından hünnap meyvesinin kabuğu hamileliği önlemek için kullanıldığı belgelenmiştir (Souleles ve Shammaş, 1998). Hünnap halk arasında balgam ve idrar söktürücü, göğüs yumuşatıcı, laksatif, zindelik verici ve öksürüğe karşı iyi bir toksin atıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kalp, karaciğer, damar rahatsızlıkları ve kolesterol düzensizliği gibi çok çeşitli rahatsızlıkların giderilmesinde kullanılmaktadır. Hünnap meyvesinin çay olarak tüketilmesi durumunda ateş düşürücü ve ağrı kesici, stres azaltıcı, zihinsel yorgunluk, fiziksel güçsüzlük ve uykusuzluk gibi durumların azaltılmasında kullanılmaktadır (Williams ve ark., 2004). Hünnap meyvesinin içeriğinde tanin, şeker ve müsilajlı maddeler bulunması nedeni ile şeker hastalarının meyveyi direkt tüketmesi tavsiye edilmektedir. Ayrıca içeriğindeki A, B (B1, B2, B3, B6 ve B12) ve C vitamini, fenolik bileşikler, karotenoidler, antioksidan maddeler ve özellikle demir, kalsiyum, magnezyum, fosfor, manganez ve potasyum gibi mineraller bakımından zengin bir kaynaktır. Hünnap meyvesinin kurutulup suda kaynatılıp içilmesi ile mide rahatsızlıkları tedavi edilmektedir (Omid, 1997). Hünnap meyvesi Çin’de uykusuzluk giderici, sedatif ve tonik olarak kullanılmaktadır. Özellikle *Z. jujuba* türü iltihap giderici, ağrı kesici, antibakteriyel ve bağırsak kurdu tedavisinde kullanılmaktadır (Fabiya ve ark., 1993).

İçerdiği vitaminler, mineraller, antioksidan maddeler ve fenolik bileşikler bakımından bu denli zengin olan hünnap meyvesi ile ilgili ülkemizde ne yazık ki çok az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı; tıbbi ve ekonomik açıdan çok değerli olan bu meyve ile ilgili gerek ülkemizde gerekse

dünyadaki güncel bazı çalışmaları bir araya getirmek ve bunları birlikte değerlendirmektir.

Kimyasal İçerik

Yapılan çalışmalara göre; hünnap, içeriğinde yüksek oranda fenolik bileşikler, alkaloidler, vitaminler, mineraller, yağ asitleri, karbonhidratlar ve proteinler bulundurduğundan besleyici değeri yüksek besin maddeleri arasında yer almaktadır. Bu maddeler bakımından zengin olduğu Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından da onaylanmıştır (Kundi ve ark., 1989). Hünnap meyvesinin yapısındaki fenolik bileşiklerin (275.6-541.8 mg/100 g) zengin olması, onun güçlü bir antioksidan özelliğe sahip olmasını sağlar (Tanmay ve ark., 2011). Fenolik bileşikler serbest radikallere bağlanarak, metal iyonlarını bağlayarak ve lipoksijenaz enzimini inaktive ederek antioksidan özelliğini göstermektedir (Oğuz, 2008).

Hünnapta bulunan fenolikler, izoproterenol ile indüklenen miyokardiyal hastalıkları önleyebildiği ve farelerde alüminyum toksisitesini azalttığı rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2013). Hünnap (tohum, meyve ve yaprak); alerji, üriner sistem bozuklukları, kronik bronşit, karaciğer hastalıkları, depresyon ve insomnia gibi hastalıkların tedavisi ile ilgili temel kimyasallar olan bioaktif sekonder metabolitlere sahiptir (Li ve ark., 2007). Buna ek olarak hünnapta bulunan bu bioaktif sekonder metabolitlerin varlığı, antiproliferatif, antiinflamatuvar antioksidan, antiobezite, antitümör, proapoptopik aktivite, kardiyovasküler hastalıklar ve tip II diyabetlere karşı koruyucu etkiyi açıklamaya yardımcı olabilir (Yu ve ark., 2012). Hünnap bitkisinin fitokimyasal içeriği Çizelge 1’de verilmiştir.

Hünnap Meyvesinin Farmakolojide Kullanım Alanları

Kanser

Antik çağlardan beri kanser tedavisi için bitkisel ilaçlar kullanılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri’nde ölüme yol açan en önemli 4 hastalık olan diyabet, kanser, hipertansiyon ve kardiyovasküler hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde fitokimyasal maddelerden yararlanılmaktadır. Bitkisel ilaçlar, ABD’de ve tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaya devam etmekte ve şu anda tamamlayıcı ve alternatif tıp adı altında değerlendirilmektedir (Kummarve ark., 2011) Hünnap bitkisi de içeriğinde var olan fitokimyasallar sayesinde bazı ülkelerde alternatif tıpta kullanılan başlıca bitkiler arasında yer almaktadır.

Hünnap meyvesinin olgunluğunun her aşamasında, HeLa servikal kanser hücrelerinin doza bağımlı olarak inhibe edildiği gözlenmiştir. Hel299 normal akciğer ve A549 akciğer kanseri hücrelerinin inhibisyonu, meyve olgunlaştıkça azaldığı ve U937 lenfoma hücrelerinin ekstrelerden etkilenmediği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Choi ve ark., 2012). Kanser tedavisinde pentasikliktriterpenler üzerine çok sayıda iyi çalışma yayınlanmıştır. Hünnap meyvesinden izole edilen ursolik asit, HepG2 insan hepatoblastoma hücreleri üzerinde konsantrasyona ve zamana bağlı olarak hücre canlılığını azalttığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Kim ve ark., 2000). Ursolik asidin farklı konsantrasyonlarda büyüme inhibe edici etkisi HCT15 karsinoma hücre hattı ve WA4 meme tümör hücreleri üzerindeki çalışmalar sonucunda, kanser hücresinin büyümesini durduran en etkili konsantrasyonun 60 µM ve % 0.10 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 1. Hünnap bitkisinin fitokimyasal içeriği

FİTOKİMYASAL İÇERİK					
Triterpenik Asitler		Fenolik Asitler		Flavonoidler	
Meyve	Yaprak	Meyve	Tohum	Meyve	
Seanoik asit Pomonik asit Aliftolik asit Maslimik asit Episeanoik asit Betülik asit Oleanolik asit Ursolik asit Maslimik asit Betulomik asit Oleanonik asit Ursonik asit Kolubrinik asit 3-O-cis-p-kumaroalftolik asit 3-O-trans-p-kumaroalftolik asit 3-O-cis-p-kumaromaslimik asit 3-O-trans-p-kumaromaslimik asit	Kafeik asit Ferulik asit p-Coumaric asit p-hidroksibenzoik asit Syringic asit Klorojenik asit	Kafeik asit Ferulik asit p-hidroksibenzoik asit Klorojenik asit Gallik asit Protokatesuik asit Vanillik asit p kumarik asit Ellagik asit Sinamik asit	Saponarin Spinoin Swertisin Viteksin 6"-hidroksibenzoilspinoin 6"-feruloilspinoin Puerarin Apigenin-6-C-β-D- glukopiranoz 6"-feruloilzospinoin Izospinoin İzoviteksin-2"-O-β-D- glukopiranoz	Prosiyanidin B2 Epikateşin Kuersetin-3-O - rutinosid Kuersetin-3-O- galaktosid Kaempferol- glükozil-ramnoz Kateşin Epikateşin Rutin	
REFERANSLAR					
Guo ve ark., 2010 Lee ve ark., 2003	San ve Yıldırım, 2010 Wang ve ark., 2011		Choi ve ark., 2011 Gong ve ark., 2000		

Çizelge 1. Hünnap bitkisinin fitokimyasal içeriği (devam)

FİTOKİMYASAL İÇERİK						
Şekerler	Yağ ve Yağ Asitleri	Mineraller	Vitaminler	Alkaloitler		
				Tohum	Yaprak	Kabuk
Meyve	Meyve	Meyve	Meyve	Tohum	Yaprak	Kabuk
Galaktoz Ramnoz Mannoz Glukuronik asit Arabinoz Glikoz Fruktoz Stüktroz Sorbitol	Metil kaproat Benzoik asit Metil kaprilat Etil heksanol 2-Oktenoik asit Nonoik asit Benzenepropiyonik asit Metil kaprinat Undekanoik asit Metil laurat Metil miristat Palmitik asit Cis-palmitoleik asit Trans-palmitoleik asit Stearik asit 11-Oktadekenoik asit Oleik asit Linoleik asit Linolenik asit Metil heptacosanoat	Kalsiyum Potasyum Brom Rubidyum Lantan Magnezyum Sodyum Demir Çinko Manganez	Retinol (A vitamini) Tiamin (B1 vitamini) Riboflavin (B2 vitamini) Niasin (B3 vitamini) Pridoksin (B6 vitamini) Siyanokobalamin (B12 vitamini) Askorbik asit (C vitamini)	Sajoinenin Franguloin Amfibin-D Sanjoinin-A- B-D-F-G2	Koklorin İzoboldin Norizoboldin Asimilobin İusifin İusirin	Siklik alkaloitler Mauritin-A Mükronin-D Amfibin-H Nummularin-A-B Sativanin-A-B-C-D- E-F-G-H-K Frangulanin
REFERANSLAR						
Lee ve ark., 2003 Hernández ve ark., 2016	San ve Yıldırım, 2010	Zhumatov, 1996 Hernández ve ark., 2016	Kundi ve ark., 1989 Yaşa, 2016	Tschesche ve ark., 1979 Shah ve ark., 1985 Ziyayev ve ark., 1977		

(Li ve ark., 2002; De Angel ve ark., 2010). Ursolik asit aynı zamanda B16F-10 melanoma hücrelerinde, DU145 prostat kanser hücrelerinde (10–100 µM doz aralığında) ve MCF-7 meme kanseri hücrelerinde (53 µM dozunda) Bcl-2'nin NF-κB aracılı aktivasyonunu baskılamıştır (Manu ve Kuttan, 2008; Zhang ve ark., 2009; Kassi ve ark., 2009). HCC, karaciğer hepatositlerin baskın hücre tipini içeren bir kanser formudur; bu, beşinci en yaygın kanserdir ve dünya çapında ölümlere neden olan üçüncü en sık görülen kanserdir (Levrero, 2006). Oleoik asit ve ursolik asitin insan hepatosellüler karsinomu (HCC) ve HuH-7 hücre popülasyonu büyümesi üzerindeki inhibitör etkileri çalışmalar sonucu ortaya konulmuştur (Shyu ve ark., 2010). Hünnap meyvesinde bulunan diğer bir triterpenik asit olan betulinik asitin lösemi, kolon, akciğer, prostat, baş ve boyun ve servikal de dahil olmak üzere geniş bir kanser hücre hattı spektrumunda antitümör aktivitesi bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2009; Thurnher ve ark., 2003; Chintharlapalli ve ark., 2007; Zucove ark., 2002).

Diyabetik etki

Hünnap bitkisinin yaprakları halk arasında hipoglisemik etkisinden dolayı kullanılmaktadır. Hipoglisemik aktivitesinin hangi mekanizma ile sağlandığı tam olarak bilinmemekle beraber, bazı çalışmalarda bir flavonoid olan kateşinin hipoglisemi gibi bazı kronik hastalıkları önlediği bilinmektedir (Rizvi ve Zaid, 2004; Gülay, 2013). Yapılan bir çalışmada, *Ziziphus jujuba* ekstraktlarının pankreatik beta hücreleri üzerinde insülin miktarını artırıcı etkisinin görüldüğü ve bu sonuç doğrultusunda hipoglisemik etki mekanizmasının insülin sentezini artırarak gerçekleştirdiği kanaatine varılmıştır (Gülay, 2013). Bir diğer çalışmada hünnap ekstraktının glikozun Emilimi aşamasında hücrelerin glikoz alımını azaltarak kan glikozunun aşırı yükselmesini engellediği ve glikozun diyaliz membranlarından difüzyonunu geciktirdiği

görülmüştür (Özkan, 2017). Ayrıca hünnap bitkisinin antioksidan kapasitesi ve alfa-amilaz üzerindeki önemli inhibitör etkisinden dolayı diyabetik hastaların tedavisi için önerilmektedir (Afrisham ve ark., 2015). Tip 1 diyabeti olan sıçanlar ile yapılan çalışmada, hünnap yaprağının diyabetik hastalarda kan şekerini ve kan lipoproteinlerini (LDL, HDL ve VLDL) azalttığı ve gelecekte sürdürülebilir bir ilaç olarak kullanılabilmesi kanısına varılmıştır (Shirdel ve ark., 2009).

Antimikrobiyal etki

Hünnap meyvesinin köklerinin alkolekstraktı *Candida tropicalis*, *C. albicans*, *Aspergillus niger*, *A. flavus* ve *Malassezia furfur* üzerinde antifungal aktiviteleri olduğu gösterilmiştir (Sarfarazve ark., 2002). Gövde kabuklarından izole edilen betulinik asitin Human Immunodeficiency Virüs (HIV 1) enfeksiyonunun ilerlemesini yavaşlattığı bulunmuştur (Mukharjee ve ark., 2003). Hünnap bitkisinin meyvelerinden elde edilen ekstraktın gram negatif bakterilere oranla gram pozitif bakterilere karşı daha etkili olduğu görülmüştür. Özellikle gram pozitif bakteri olan *Staphylococcus aureus* türüne karşı daha kuvvetli etki gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur (Özkan, 2017). Hünnap bitkisinin sulu ekstraktında yapılan antimikrobiyal çalışmada, hastaların boğazlarından izole edilen metisiline dirençli ve metisiline duyarlı *S. aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* suşlarına karşı yüksek oranda antimikrobiyal etkisinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan çalışmada yazarlar, flavonoidlerin antimikrobiyal potansiyelinden sorumlu ana bileşik olduğunu öne sürmektedir (Mehreen ve ark., 2016). Dolayısıyla hünnap meyvesi, bilinen antibiyotiklere karşı direnç geliştiren patojenik bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde potansiyel ilaç kaynakları arasındadır.

Anksiyolitik ve hipnotik-sedatif etki

Hünnap meyvesinin çekirdek, kabuk ve yapraklarında sedatif etkiye sahip olduğu bilinen çok sayıda peptit yapılı siklik alkaloidin varlığı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Lee ve ark., 2003). Hünnap meyvesinin tohumunda bulunan spinosin ve swertisin flavonoidlerinin yatıştırıcı ve sakinleştirici özelliği bulunmaktadır ve ayrıca tohumunun etanol ekstraktının farelerde düşük dozda anksiyolitik etkiye ve daha yüksek dozda sedatif etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Liu ve ark., 2007; Peng ve ark., 2000).

Antienflamatuvar etki

Euphorbia fischeriana bitkisi, içeriğindeki 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate (TPA) fitokimyasal maddeden dolayı çok fazla enflamatuvar tahriş edici özelliği vardır. Bu maddenin enflamatuvar hücrelerdeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, hünnap meyvesinden izole edilen betulinik asit, zizyberanalik asit, oleanolik asit, ursolik asit gibi triterpenik asitlerin aktif iltihaplı hücreler üzerindeki belirgin önleyici etkileri olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yazarlar hünnap meyvesinin *Euphorbiaceae* bitkilerinin tahriş edici etkisini hafifletmek için, gastrointestinal bir rahatsızlık olan enflamatuvar bağırsak hastalığı gibi bazı hastalıklar için ilaç olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Yu ve ark., 2012). Hünnap meyvesinin etanol ekstraktı, farelerde karajenan kaynaklı paw ödemi (pençe ödemi) hastalığının sebep olduğu iltihabı azaltarak önemli bir antienflamatuvar aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir (Kumar ve ark., 2004). Ayrıca proenflamatuvar mediyatör olan nitrik oksit kanındaki seviyesinin de azalmasını sağlamıştır (Goyal ve ark., 2011). Hünnap bitkisinin tohumlarından izole edilen asetiljujuboside C, jujuboside C ve jujuboside A fenolik bileşikleri bir antijen-antikör reaksiyonu ile indüklenen sıçan peritoneal eksüda hücrelerinden histamin

salınmasını inhibe ettiği bulunmuştur (Yoshikawa ve ark., 1997).

İmmün sistem üzerine etki

Birçok şifalı bitkinin, bağışıklık sistemini düzenleyici özelliklere sahip olduğu ve vücudun bağışıklık sistemini yeniden düzenleyerek enfeksiyonlara karşı koruduğu bilinmektedir. Alkaloidler, terpenoidler, steroidler, proteinler ve polisakkaritler gibi fitokimyasal bileşenlerin bağışıklık sistemini düzenleyici özelliği olduğu düşünülmektedir (Ganachari ve ark., 2004). Özellikle pektik polisakkaritler içerisinde yer alan, D-galakturonik asit, L-ramnoz, D-galaktoz ve L-arabinoz'un bağışıklık sistemini güçlendirici özelliği olduğu bildirilmiştir (Zhao ve ark., 2006). Hünnap bitkisinin içeriğindeki fitokimyasal maddelerin yoğunluğundan dolayı bağışıklık sistemi düzenleyici özelliği olduğu birçok çalışma sonucunda kanıtlanmıştır. Yapılan bir çalışmada hünnap bitkisinin yaprakları kullanılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 25, 50 ve 100 µg/ml) ekstraktlar ile insan nötrofil hücresi kullanılarak çeşitli *in vitro* immün testleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda hünnap bitkisinin yapraklarından hazırlanan 5-50 µg/ml konsantrasyon aralığındaki ekstraktın insan nötrofillerinin kemotaktik, fagositik ve intraselüler yok etme aktivitesini uyardığı ve ayrıca hidroalkolik ekstraktın, nötrofil fagositik fonksiyonunu artırarak hücre aracılı bağışıklık sistemini uyardığı sonucuna varılmıştır (Ganachari ve ark., 2004). Kronik yorgunluk sendromu (CFS), fiziksel ve psikolojik yorgunluklardan kaynaklanan bağışıklık sisteminin baskılanması ile yakından ilişkili bir hastalıktır. Serbest radikallerin ve oksidatif stresin hastalık ile pozitif bir ilişkisi vardır. Çin'de yapılan çalışmalarda hünnap bitkisindeki polisakkaritlerin bağışıklık fonksiyonunu uyardığı ve antioksidan aktiviteyi geliştirdiği gösterilmiştir. Hünnap bitkisindeki yüksek orandaki antioksidan maddelerin, serbest

radikallere karşı savunma olarak üretilen süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon peroksidaz (GSH-Px) ve malondialdehit (MDA) enzim aktivitesini ve doğal öldürücü (NK) hücrelerin aktivitelerini arttırdığı bulunmuştur (Chi ve ark., 2015).

Diğer hastalıklara etkisi

Hünnap meyvesinin kabuklu tüketilmesi durumunda laksatif etkisinin olduğu ve içeriğinde bulunan Pektin-A'nın laksatif, kolesterol düşürücü ve safra asidi bağlama özelliğinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Rao ve ark., 2012). Hünnap bitkisinin yapraklarının alkol ekstraktının, obez farelerde vücut ağırlığını, gıda alımını, kan serumunda glikoz ve lipid düzeylerini ve iç organların yağlanması azaltarak anti-obez özellik gösterdiği belirtilmiştir (Ganachari ve ark., 2007; Sabzghabae ve ark., 2013). Hünnap kök kabuğu ekstraktının, koruyucu aktivitesine bağlı olarak, mide mukozası üzerinde doğrudan ve koruyucu bir etki sağlayarak potansiyel bir antiülser aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Hamedi ve ark., 2015). Hünnap bitkisinin yapraklarının su ekstraktlarının anti-alerjik aktivitesi, *in vitro* olarak hiyaluronidaz aktivasyonu üzerindeki inhibitör etkisini ölçerek çalışılmış ve güçlü anti-alerjik aktivitesi olduğu gösterilmiştir (Su ve ark., 2002). Hünnap bitkisinin içeriğindeki fenoliklerin izoproterenol kaynaklı miyokardiyal hasarı önlediği ve sıçanlarda alüminyum toksisitesini azalttığı kanıtlanmıştır (Cheng ve ark., 2012). Ayrıca hünnap ekstresinin bir bileşeni olan oleamidin, Alzheimer hastalığına karşı yararlı bir kemo-önleyici ajan olabileceği öne sürülmektedir (Heo ve ark., 2003).

SONUÇ

Bu derlemede hünnap bitkisindeki fitokimyasal maddeler verilmiştir. Kanser, diyabet, antimikrobiyal, antienflamatuvar, sedatif, laksatif, kardiyovasküler, gastrointestinal

ve immün sistem üzerindeki etkileri ve hünnap bitkisindeki fitokimyasalların bu hastalıkların tedavisinde etkili olduğu ortaya konmuştur. Hünnap bitkisinin içeriğinde tıbbi önemi olan 64 alkaloid, 16 glikozit ve flavonoid, 14 terpenoid bulunmaktadır (Mahajan ve ark., 2009). İçeriğindeki bu fitokimyasallar sayesinde tıbbi ve ekonomik önemi artmakta potansiyel ilaç kaynağı olarak başta Çin olmak üzere pek çok ülkede kullanımı artmaktadır. Ülkemizde hünnap bitkisiyle ilgili farmakolojik çalışmaların yetersiz olması nedeniyle ilaç kaynağı olarak kullanımı ne yazık ki yoktur. İlaç kaynağı olarak kullanılması için, sekonder metabolit üretimi, elde edilen sekonder metabolitlerin tespiti ve özellikleri, bunların etkilerinin araştırılması için hayvanlar üzerinde *in vivo* çalışmaların yaygınlaştırılması gerekmektedir. Bitkinin çelikleme ya da mikroçoğaltım yollarıyla kültürünün yapılıp gıda hammaddesi olarak kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Bahsedilen hastalıklar için alternatif tıp adı altında kullanımı için etkili doz ve kullanım şekli belirlenmeli halk bu konuda bilinçlendirilmelidir. Çalışmaların sadece bu hastalıklarla kalmayıp diğer hastalıklara etkisinin var olup olmadığı araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Afrisham R, Aberomand M, Ghaffari M, Siahpoos, A, Jamal M, 2015. Inhibitory Effect of *Heracleum persicum* and *Ziziphus jujuba* on Activity of Alpha-Amylase. Journal of Botany, 1–8. doi.org/10.1155/2015/824683
- Anşin R, Özkan ZC, 1997. Tohumlu Bitkiler: (Spermatophyta) Odunsu Taksonlar. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevis.512, Trabzon.
- Cheng D, Zhu C, Cao J, Jiang W, 2012. The Protective Effects of Polyphenols from Jujube Peel (*Ziziphus jujuba* Mill) on Isoproterenol-Induced Myocardial Ischemia and Aluminum-Induced Oxidative Damage in Rats. Food and Chemical Toxicology, 50 (5): 1302–1308. doi.org/10.1016/j.fct.2012.01.026

- Chi A, Kang C, Zhang Y, Tang L, Guo H, Li H, Zhang K, 2015. Immunomodulating and Antioxidant Effects of Polysaccharide Conjugates from The Fruits of *Ziziphus jujube* on Chronic Fatigue Syndrome Rats. *Carbohydrate Polymers*, 122: 189–196. doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.082
- Chintharlapalli S, Papineni S, Ramaiah SK, Safe S, 2007. Betulinic Acid Inhibits Prostate Cancer Growth Through Inhibition of Specificity Protein Transcription Factors. *American Association for Cancer Research*, 67 (6): 2816–23.
- Choi SH, Ahn JB, Kozukue N, Levin CE, Friedman M, 2011. Distribution of Free Amino Acids, Flavonoids, Total Phenolics, and Antioxidative Activities of Jujube (*Ziziphus jujuba*) Fruits and Seeds Harvested from Plants Grown in Korea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 6594–6604.
- Choi SH, Ahn JB, Kim HJ, Im NK, Kozukue N, Levin CE, Friedman M, 2012. Changes in Free Amino Acid, Protein, and Flavonoid Content in Jujube (*Ziziphus jujube*) Fruit During Eight Stages of Growth and Antioxidative and Cancer Cell Inhibitory Effects By Extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (41): 10245–10255. doi.org/10.1021/jf302848u
- Davis PH, 1967. *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*. Edinburg University Press No: 6, pp. 111-133, U.K.
- De Angel, RE, Smith SM, Glickman RD, Perkins SN, 2010. Antitumor Effects of Ursolic Acid in A Mouse Model of Postmenopausal Breast Cancer. *Nutrition and Cancer*, 62 (8): 1074–1086.
- Ecevit MF, Hallaç F, Dilmaç Ünal T, 2002. Denizli İli Çivril İlçesi Gümüşsu Yöresinde Yetişmekte Olan Hünnap (*Ziziphus jujuba* Mill.)'ın Seleksiyon Yoluyla Islahı Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK TOGTAG-TARP-1988, s.42, Ankara.
- Fabiya JP, Kela SI, Tal KM, Istifanus WA, 1993. Traditional Therapy of Dracunculiasis in The State of Bauchi-Nigeria, Biological sciences programme, Abubakar Tafawa Balewa University, Bauchi, Nigeria, Dakar Medical, 38 (2): 193-5.
- Ganachari MS, Kumar S, Bhat KG, 2004. Effect of *Ziziphus jujuba* Leaves Extract on Phagocytosis By Human Neutrophils. *Journal of Natural Remedies*, 4(1): 47–51.
- Ganachari MS, Kumar S, Alagawadi KR, 2007. Anti-Obese Activity of *Ziziphus jujuba* Lam. Leaves Extract in Dietary Obese Rats. *Journal of Natural Remedies*, 7: 102–108.
- Gong C, Yanjing B, Yuying Z, 2000. Flavonoids from *Ziziphus jujuba* Mill var. *spinasa*. *Tetrahedron*, 56: 8915-8920.
- Goyal R, Sharma PL, Singh M, 2011. Possible Attenuation of Nitric Oxide Expression in Anti-Inflammatory Effect of *Ziziphus jujuba* in Rat. *Journal of Natural Medicines*, 65 (3–4): 514–518. doi.org/10.1007/s11418-011-0531-0
- Guo S, Duan JA, Tang YP, Yang NY, Qian DW, Su SL, Shang EX, 2010. Characterization of Triterpenic Acids in Fruits of *Ziziphus* species by HPLC-ELSD-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 6285–6289.
- Gülay S, 2013. *Zizyphus jujuba* 'nın Farklı Ekstrelerinin Pankreatik Beta Hücrelerinde İnsülin Salımı İle İlişkisinin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Farmakoloji Anabilim Dalı, Kayseri, Yüksek Lisans Tezi.
- Hamedi S, Arian AA, Farzaei MH, 2015. Gastroprotective Effect of Aqueous Stem Bark Extract of *Ziziphus jujuba* L. Against HCl/Ethanol-Induced Gastric Mucosal Injury in Rats. *Journal of Traditional Chinese Medicine*, 35 (6): 666–670. doi.org/10.1016/S0254-6272(15)30157-6
- Heo HJ, Park Y, Suh YM, Choi SJ, 2003. Effects of Oleamide on Choline Acetyltransferase and Cognitive Activities. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 67: 1284–1291.
- Hernández F, Noguera AL, Burló F, Wojdyło A, Carbonell BAA, Legua P, 2016. Physico-Chemical, Nutritional, and Volatile Composition and Sensory Profile of Spanish Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) Fruits. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 96: 2682–2691.
- Karıncalı M, 2003. *Ziziphus jujuba* Mill. (Hünnap) Bitkisinin Morfolojik, Anatomik, Ekolojik ve Polen Özelliklerinin Araştırılması, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kassi E, Sourlingas TG, Spiliotaki M, Papoutsis Z, 2009. Ursolic acid Triggers Apoptosis and Bcl-2 Downregulation in MCF-7 Breast Cancer Cells. *Cancer Investigation*, 27: 723–733.

- Kavas İ, Dalkılıç Z. 2015. Bazı hünnap genotiplerinin morfolojik, fenolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi ve melezleme olanaklarının araştırılması. ADÜ Ziraat Fak. Dergisi 12(1):57-72.
- Kim DK, Baek JH, Kang CM, Yoo MA, 2000. Apoptotic Activity of Ursolic Acid May Correlate With The Inhibition of Initiation of DNA Replication. International Journal of Cancer, 87: 629–636.
- Kumar S, Ganachari MS, Banappa A, Nagoor, VS, 2004. Anti-Inflammatory Activity of *Ziziphus jujuba* Lam Leaves Extract in Rats. Journal of Natural Remedies, 4 (2): 183–185. doi.org/10.18311/jnr/2004/185
- Kummar S, Copur MS, Rose M, Wadler S, Stephenson J, O'Rourke M, Chu E, 2011. A Phase Study of The Chinese Herbal Medicine phy906 As A Modulator of Irinotecan-Based Chemotherapy in Patients With Advanced Colorectal Cancer. Clinical Colorectal Cancer, 10(2): 85–96. doi.org/10.1016/j.clcc.2011.03.003
- Kundi AHK, Wazir FK, Abdul G, Wazir ZDK, 1989. Physicochemical Characteristics and Organoleptic Evaluation of Different Ber (*Zizyphus jujuba* Mill.) Cultivars. Sarhad Journal of Agriculture, 5(2): 149-155.
- Lee S, Min B, Lee C, Kim K, Kho Y, 2003. Cytotoxic Triterpenoids from The Fruits of *Zizyphus jujuba*. Planta Medica, 69: 1051-1054.
- Levrero M, 2006. Viral Hepatitis and Liver Cancer: The case of hepatitis C. Oncogene, 25: 3834–47.
- Li J, Fan L, Ding S, Ding X, 2007. Nutritional Composition of Five Cultivars of Chinese Jujube. Food Chemistry, 103: 454–460.
- Li J, Guo WJ, Yang QY, 2002. Effects of Ursolic Acid and Oleanolic Acid on Human Colon Carcinoma Cell Line HCT15. World Journal of Gastroenterology, 8: 493–495.
- Liu J, Chen B, Yao S, 2007. Simultaneous Analysis and Identification of Main Bioactive Constituents in Extract of *Zizyphus jujuba* var. *sapinosa* (*Zizyphi spinosi* semen) By High-Performance Liquid Chromatography–Photodiode Array Detection–Electrospray Mass Spectrometry. Talanta, 71: 668–675.
- Mahajan RT, Chopda MZ, 2009. Phyto-Pharmacology of *Ziziphus jujuba* Mill- A plant review. Pharmacognosy Reviews, 3 (6): 320–329.
- Manu KA, Kuttan G, 2008. Ursolic Acid Induces Apoptosis By Activating p53 and caspase-3 Gene Expressions and Suppressing NF-kappaB mediated Activation of bcl-2 in B16F-10 Melanoma Cells. International Immunopharmacology, 8: 974–981.
- Mehreen A, Waheed M, Liaqat I, Arshad N, 2016. Phytochemical, Antimicrobial, and Toxicological Evaluation of Traditional Herbs Used to Treat Sore Throat. Biomed Research International, 1–9.
- Mengjun L, 2003. Genetic Diversity of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.). Acta Horticulturae, 623: 351–355. doi.org/10.17660/ActaHortic.2003.623.40
- Mukharjee PK, Mukharjee K, Kumar MR, 2003. Evaluation of The Wound Healing Activity of Some Herbal Formulations. Phytotherapy Research, 17: 265-268.
- Oğuz A, 2008. Bazı Çerez Gıdaların Antioksidan Kapasiteleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Omid BR, 1997. Approach The Production and Processing Plants. Tarahan Publisher No: 1, pp. 109-110, Tehran, Iran.
- Özkan Hİ, 2017. Hünnap (*Zizyphus jujuba* Mill.) Meyvesinin Bazı Biyokimyasal Bileşenleri ile Antibakteriyel, Hipoglisemik ve Total Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Peng WH, Hsieh MT, Lee YS, Lin YC, Liao J, 2000. Anxiolytic Effect of Seed of *Ziziphus jujuba* in Mouse Models of Anxiety. Journal of Ethnopharmacology, 72 (3): 435–441. doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00255-5
- Reichl L, 1991. Uncommon Fruits Worthy of Attention. A Gardener's Guide. AddisonWesley, Reading, MA.
- Sabzghabae A, Khayam I, Kelishadi R, Ghannadi A, Soltani R, Badri S, Shirani S, 2013. Effect of *Zizyphus jujuba* Fruits on Dyslipidemia in Obese Adolescents: A Triple-Masked Randomized Controlled Clinical Trial. Medical Archives, 67 (3): 156. doi.org/10.5455/medarh.2013.67.156-160
- San B, Yildirim AN, 2010. Phenolic, Alpha-Tocopherol, Beta-Carotene and Fatty Acid Composition of Four Promising Jujube (*Ziziphus jujuba* Miller) Selections. Journal of Food Composition and Analysis, 23: 706–710.

- Sarfaraz A, Ansari SH, Porchezian E, 2002. Antifungal Activity of Alcoholic Extracts of *Ziziphus vulgaris* and *Acacia concinna*. Hamdard Medicus. Bait al-Hikmah, Karachi, Pakistan. 14 (15): 42-45.
- Shah AH, Pandey VB, Eckhardt G, Tschesche R, 1985. A 13-Membraned Cyclopeptide Alkaloid from *Ziziphus sativa*. Phytochemistry, 24: 2765-2767.
- Shirdel Z, Madani H, Mirbadalzadeh R, 2009. Investigation Into The Hypoglycemic Effect of Hydroalcoholic Extract of *Ziziphus jujuba* Leaves on Blood Glucose and Lipids in Alloxan- Induced Diabetes in Rats. Iranian Journal of Diabetes and Lipid Disorders, 13–19.
- Shyu MH, Kao TC, Yen GC, 2010. Oleanolic Acid and Ursolic Acid Induce Apoptosis in HuH7 Human Hepatocellular Carcinoma Cells Through A Mitochondrial-Dependent Pathway and Downregulation of XIAP. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58: 6110–8.
- Souleles C, Shammas G, 1998. Flavonoids from The Leaves of *Zizyphus jujuba*. Fitoterapia, 59: 54–156.
- Su BNCM, Farnsworth NR, Fong HH, Pezzuto JM, Kinghorn AD, 2002. Activity-Guided Fractionation of The Seeds of *Ziziphus jujuba* Using A Cyclooxygenase-2 Inhibitory Assay. Planta Medica, 68: 1125-1128.
- Tanmay KK, Shweta W, Prerna N, Awasthi OP, Charanjit K, 2011. Nutraceutical Composition of *Zizyphus mauritiana* Lamk (Indian ber): Effect of Enzyme-Assisted Processing. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 62 (3): 276–279.
- Thurnher D, Turhani D, Pelzmann M, Wannemacher B, Knerer B, Formanek M, 2003. Betulinic Acid: A New Cytotoxic Compound Against Malignant Head and Neck Cancer Cells. Head Neck, 25: 732–40.
- Tschesche R, Shah AH, Eckhardt G, Sativanine A, Sativanine B, 1979. Two New Cyclopeptide Alkaloids from The Bark of *Ziziphus sativa*. Phytochemistry, 18: 9-11.
- Wang BN, Liu HF, Zheng JB, Fan MT, Cao W, 2011. Distribution of Phenolic Acids in Different Tissues of Jujube and Their Antioxidant Activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59: 1288–1292.
- Wang C, Cheng D, Cao J, Jiang W, 2013. Antioxidant Capacity and Chemical Constituents of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) at Different Ripening Stages. Food Science and Biotechnology, 22 (3): 639–644.
- Williams RJ, Spencer JP, 2004. Rice-Evans C. Flavonoids: Antioxidants or Signaling Molecules? Free Rad Biology and Medicine, 36: 838-849.
- Yaşa F, 2016. Türkiye’de Yetiştirilen Hünnap Meyvesinin Bileşimi ve Meyvenin Kurutulması Sırasında Bileşiminde Meydana Gelen Değişimler. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yoshikawa M, Murakami T, Ikebata A, Wakao S, 1997. Bioactive Saponins and Glycosides. X. On the Constituents of *Zizyphi spinosi* Semen, The Seeds of *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu (1): Structures and Histamine Release-Inhibitory Effect of Jujubosides A1 and C and Acetyljujuboside B. Chemical Pharmaceutical Bulletin, 45: 1186–1192.
- Yu L, Jiang BP, Luo D, Shen XC, Guo S, Duan JA, Tang YP, 2012. Bioactive Components in The Fruits of *Ziziphus jujuba* Mill. Against The Inflammatory Irritant Action of Euphorbia Plants. Phytomedicine, 19(3–4): 239–244. doi.org/10.1016/j.phymed.2011.09.071
- Zhang YX, Kong CZ, Wang HQ, Wang LH, 2009. Phosphorylation of Bcl-2 and Activation of Caspase-3 Via The c-Jun N-Terminal Kinase Pathway in Ursolic Acid-Induced DU145 Cells Apoptosis. Biochimie, 91: 1173–1179.
- Zhao Z, Li J, Wu X, Dai H, Gao X, Liu M, Tu P, 2006. Structures and Immunological Activities of Two Pectic Polysaccharides from The Fruits of *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao Hort., Food Research International, 39 (8): 917–923. doi.org/10.1016/j.foodres.2006.05.006
- Zhumatov UZ, 1996. Elementary Compositions of The Fruits of *Morus nigra* and *Zizyphus jujuba* and Their Biological Activities. Chemistry of Natural Compounds, 32: 116-117.
- Ziyaev R, Irgashev T, Israilov IA, Abdullaev ND, Yunusov MS, 1977. Alkaloids of *Ziziphus jujuba*. Structure of Iusiphine and Iusirine. Khimiya Prirodnikh Soedinenii. 2: 239-243.
- Zuco V, Supino R, Righetti SC, Cleris L, Marchesi E, Gambacorti PC, 2002. Selective Cytotoxicity of Betulinic Acid on Tumor Cell Lines, But Not on Normal Cells. Cancer Letters, 175: 17–25.

In Vitro Antioxidant Property of *Convolvulus aucheri* and Its NO Inhibitory Potential in LPS-activated NSCLC Cells

Cennet ÖZAY^{1*}

ABSTRACT: Latterly, scientists have turned into progressively curious about therapeutic herbs. A lot of *Convolvulus* taxa display different biologic activities. In this study, we aimed to evaluate nitric oxide (NO) inhibitive effect of *Convolvulus aucheri* in LPS-induced non-small cell lung cancer (NSCLC) cells, such as HCC78 and H1975 and determine its antioxidant capacity. While Griess assay was applied to determine the nitrite level as an index of NO production, β -carotene/linoleic acid test was used for the determining antioxidant effect. Cytotoxic activity of *C. aucheri* extract was detected by using CellTiter-Glo assay. The extract induced a bigger cytotoxic activity on H1975 cells than the HCC78 cells and decreased NO production in concentration-dependent manner. The highest inhibitory potential against NO formation was observed to be 113.06 μ M nitrite at a concentration of 40 μ g/mL in HCC78 cells. As for the antioxidant activity, *C. aucheri* showed the highest antioxidant activity of 70.89%. These data bring to mind that *C. aucheri* may be a useful source for exploration new anticancer compounds.

Keywords: Convolvulaceae, *C. aucheri* extract, lipopolysaccharide, lung cancer, NO assay

Convolvulus aucheri'nin In vitro Antioksidan Özelliği ve LPS-aktif NSCLC Hücrelerinde NO Engelleyici Potansiyeli

ÖZET: Son zamanlarda, bilim adamları tedavi edici bitkiler hakkında giderek daha fazla ilgili hale geldiler. Birçok *Convolvulus* taksonu farklı biyolojik aktiviteler göstermektedir. Bu çalışmada, *Convolvulus aucheri*'nin LPS ile uyarılmış HCC78 ve H1975 gibi küçük hücre dışı akciğer kanseri (KHDAK) hücrelerinde nitrik oksidi (NO) inhibe edici etkisini değerlendirmeyi ve antioksidan kapasitesini belirlemeyi amaçladık. NO üretiminin bir göstergesi olan nitrit düzeyini belirlemek için Griess testi uygulanırken, antioksidan etkinin belirlenmesi için ise β -karoten/linoleik asit testi kullanıldı. *C. aucheri* ekstraktının sitotoksik aktivitesi, CellTiter-Glo deneyi kullanılarak tespit edildi. Ekstrakt H1975 hücrelerinde HCC78 hücrelerinden daha büyük bir sitotoksik aktiviteye sebep olmuştur ve NO üretimini konsantrasyona bağlı olarak azaltmıştır. NO oluşumuna karşı en yüksek inhibitör potansiyelin, HCC78 hücrelerinde 40 μ g/mL konsantrasyonda 113.06 μ M nitrit olduğu gözlenmiştir. Antioksidan aktiviteye gelince, *C. aucheri* en yüksek antioksidan aktivitesini %70.89 ile göstermiştir. Bu veriler, *C. aucheri*'nin yeni antikanser bileşiklerinin araştırılması için yararlı bir kaynak olabileceğini akla getirmektedir.

Anahtar Kelimeler: Convolvulaceae, *C. aucheri* ekstraktı, lipopolisakkarit, akciğer kanseri, NO testi

¹ Cennet ÖZAY (Orcid ID: 0000-0002-1120-6122), Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Cennet ÖZAY, e-mail: cennetozay@hotmail.com

INTRODUCTION

Since ancient times, plants have been utilized by humans for remedial goals and have shaped the source of a lot of medications used in modern eras. The bioactive compounds obtained from plants have been used in medicine for different curative cares since old times (Schmidt et al., 2008; Mammadov, 2014). A wide range of significant plants from Convolvulaceae family have been utilized for curing lots of disorders with regard to their secondary metabolites (Jacobs and NRCS, 2007). Alkaloids, flavonoids, coumarins, sterols, saponins, resin glycosides, tannins and stilbene derivatives have been isolated from plants of the genus *Convolvulus* L. (Noda et al., 1990; Todd et al., 1995; Menemen et al., 2002).

The genus *Convolvulus* L. belongs to Convolvulaceae family, including 250 taxa, generally recognized as bindweeds. With respect to recent researches, this genus is represented with 35 species in Turkey (Güner et al., 2012). Extracts of various members of *Convolvulus* have been demonstrated to have antioxidant, anticancer and antinociceptive activities (Rachitha et al., 2018; Atta and El-Sooud, 2004; Sadeghi-Aliabadi et al., 2008).

The free radical nitric oxide is included in numerous physiological mechanisms such as antimicrobial, anticonvulsant and anticancer activities (Nakagawa and Yokozawa, 2002). However, excessive and unregulated NO synthesis possibly facilitates tumour growth and dissemination in many human cancers (Choudhari et al., 2013). For this reason, there is a need for the improving of novel medications as powerful inhibitors of NO generation in connection with the cure for cancer.

Antioxidants convert reactive oxygen species to non-toxic products and stop or eliminate the side effects of reactive oxygen species, prevent some disorders, such as cancer, cardiovascular diseases, diabetes, infections and ischemia (Al-Dabbas, 2017). As it is known,

several biological activity tests such as antioxidant, antimicrobial and anticancer assays reveal the biological potential of various plants. For that reason, we determined the antioxidant and antiproliferative activity of *Convolvulus aucheri* Choisy and also its NO inhibitory potential in lipopolysaccharide (LPS) stimulated NSCLC cells.

MATERIAL AND METHODS

Plant material and extraction

The individuals of *Convolvulus aucheri* Choisy were collected from Hatay: NATO Radar Station in Kisecik, serpentine slopes, Turkey, ca 880 m, June 2009. The voucher specimen was deposited at the Akdeniz University Herbarium (Voucher no: C. Aykurt 2665). The plants were air-dried and their aerial parts were powdered. Methanol, ethanol, acetone and petroleum benzene were used for the extraction in a shaker water bath for 6 hours at 55°C (Ozay et al., 2015). The extracts were filtered and vaporized by using rotary evaporator and then lyophilized. The crude extracts were kept at +4°C until needed.

β -carotene/linoleic acid test

Antioxidant activity of the extracts was detected according to the method of inhibiting linoleic acid oxidation (Sokmen et al., 2004). BHT (an artificial antioxidant) was utilized as positive control.

Cytotoxicity assay

H1975 and HCC78 cells were used as human non-small cell lung cancer cell lines and cultured in RPMI 1640 medium in a CO₂ incubator. 24 hours incubation after seeding into 96-well plates (2×10^3 cells/well), the medium was removed from the well leaving the adherent cells and cells were applied with extracts for 72 hours in the range of 0.625-40 μ g/mL. After time was up cytotoxicity was determined by using CellTiter-Glo assay. Viability was

calculated using the background-corrected absorbance as follows:

$$\text{Viability (\%)} = \frac{\text{Abs of experiment well}}{\text{Abs of control well}} \times 100$$

Nitric oxide assay

After 24 hours preincubation of H1975 and HCC78 cells with lipopolysaccharide (1µg/mL), the extracts (0.625-40 µg/mL) were put in and incubated for 48hours (Yang et al., 2009). Nitrite, as an indicator of NO production in the medium, was determined via Griess reagent. After mixing the supernatant with the reagent in equal amounts, it was allowed to incubate for 10 minutes. And then using a microplate reader, absorbances were measured at 560 nanometre.

Statistical analysis

Statistical analysis was performed using the software SPSS version 22.0 program. Statistical significance was determined using the one-way ANOVA. Multiple group comparisons were analyzed with Tukey's multiple comparison test. Data were expressed as a mean \pm SD. p value of < 0.05 was considered to be statistically significant.

RESULT AND DISCUSSION

Antioxidant activity

Different solvent extracts of *C. aucheri* were used so as to analysed antioxidant activity via β -carotene-linoleic acid test. Linoleic acid oxidation was prevented excellently by antioxidants (Tepe et al., 2007). The outcomes of

the antioxidant activity of *C. aucheri* were tabulated in Table 1. Among all the extracts, ethanolic extract showed the highest antioxidant activity (70.89 \pm 0.09%) while petroleum benzine extract showed the lowest activity (42.43 \pm 0.04%) ($p < 0.05$). The reason of the same plant's extracts showing different antioxidant activity may be due to the polarities of the solvents. None of the tested extracts exceed BHT antioxidant efficiency. Extracts of various members of this genus, such as *C. arvensis* (Krzaczek et al., 2004), *C. pluricaulis* (Vijayakumar et al., 2005), *C. hystrix* (El-Askary et al., 2006), *C. althaeoides* (Tawaha et al., 2007) and *C. fatmensis* (Atta et al., 2007) have been reported to show antioxidant activity.

The use of only one method does not reflect the antioxidant activity of plant extracts due to complicated structure of bioactive secondary metabolites (Du et al., 2009). In a previous study, DPPH free radical cleaning power of *C. aucheri* was reported as 59.50% (Cengiz et al., 2015). Several literatures also informed that DPPH scavenging power of *Convolvulus* species such as *C. arvensis* (Elzaawely and Tawata, 2012) and *C. dorycnium* (Nacef et al., 2010). In a preliminary study, Thrakal et al. (2010) reported the antioxidant activity of *C. arvensis* extract using the DPPH method, nitric oxide scavenging activity and the reducing power assay.

Table 1: Antioxidant power of *C. aucheri*

Extracts	β -carotene linoleic acid assay (%)
Ethanol	70.89 \pm 0.09 ^a
Methanol	66.43 \pm 0.07 ^a
Acetone	45.43 \pm 0.05 ^b
Petroleum benzine	42.43 \pm 0.04 ^b
BHT	95.64 \pm 0.12 ^c

Values expressed are means \pm SD, Different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

Cytotoxic activity

Because of ethanol extract has higher antioxidant power than others, ethanol extracts were used in CellTiter-Glo assay for cell viability and nitric oxide assay. To evaluate the antiproliferative activity of the *C. aucheri* ethanol extract against H1975 and HCC78 cells, CellTiter-Glo assay was carried out. Decrease in viability in H1975 and HCC78 were observed in a concentration-dependent manner ($p < 0.05$) (Fig. 1). Cytotoxic potential of *C. aucheri* on H1975 cells was observed to be more effective than HCC78. The percent of cell viability of H1975 and HCC78 cells was determined as 56.92% and 61.23% respectively at a concentration of 40 $\mu\text{g/mL}$.

Lung cancer is one of the deadliest cancers for human being. Non-small cell lung cancer (NSCLC) accounts for the majority of (85%) whole lung cancers (Zappa and Mousa, 2016). Plant origin products show hopeful resources of antitumor substances with lower adverse effect as compared to synthetic medications. In a previous study, where researchers demonstrated that different solvent extracts of *C. arvensis* had superior cytotoxic potential on HeLa cells (Sadeghi-Aliabadi et al., 2008). In another study researchers showed that the ubiquitous *C. arvensis* extract could be considered as a promising anti-cancer agent, with over 50% inhibition of tumor growth activity at non-toxic doses (Meng et al., 2002).

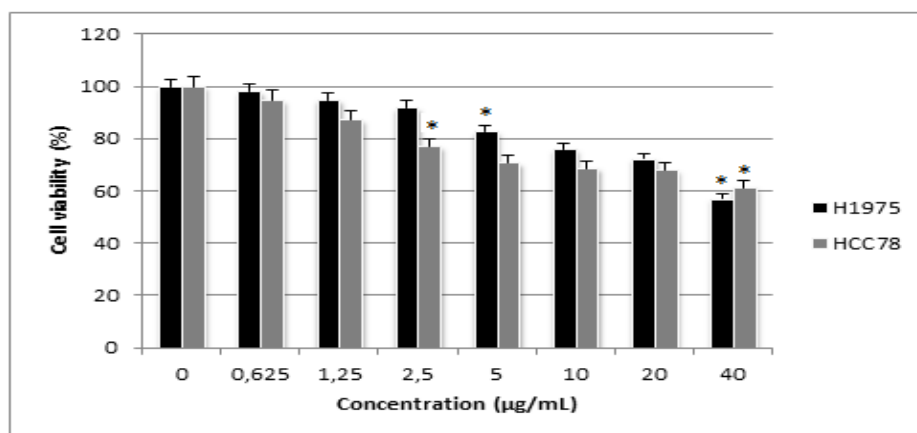


Figure 1: Cell viability of *C. aucheri* on H1975 and HCC78 cells proliferation. Data are presented as mean \pm SD. * $p < 0.05$.

Nitric oxide inhibitory activity

It is indicated that diverse regulating reactions to different NO levels have been viewed in various types of cancers. In general, at low concentrations of nitric oxide are considered to stimulate the growth of tumors. Nitric oxide acts as a powerful anticancer agent by stimulating apoptosis and necrosis in too high concentrations. While increase in nitric oxide synthase production is anticipated to indicate anticancer effect, it has been showed that nitric oxide may rise the proliferation and progress of cancer because of the impacts on metastasis process (Derici and Demirel-Yılmaz, 2017).

In this study, ethanolic extract obtained from *C. aucheri* was investigated for its effects on the LPS-activated NO production in H1975 and HCC78 cells. Nitric oxide generation was determined as nitrite concentration in the supernatant. The nitrite accumulation in the cells decreased due to the rising extract concentration ($p < 0.05$). Nitrite levels of H1975 and HCC78 cells ranged from 145.10 to 240.55 and 113.06 to 250.32 μM , respectively. Nitric oxide inhibitory activity of *C. aucheri* extract in LPS-stimulated cells was shown in Figure 2 and 3.

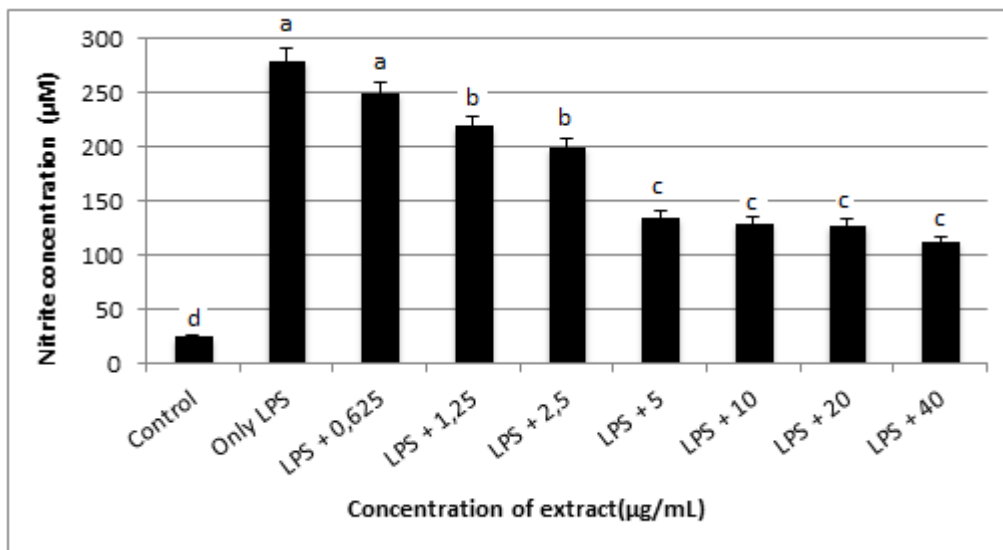


Figure 2: Nitric oxide inhibitory activity of *C. aucheri* in LPS-stimulated HCC78 cells. Data are presented as mean±SD. Different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

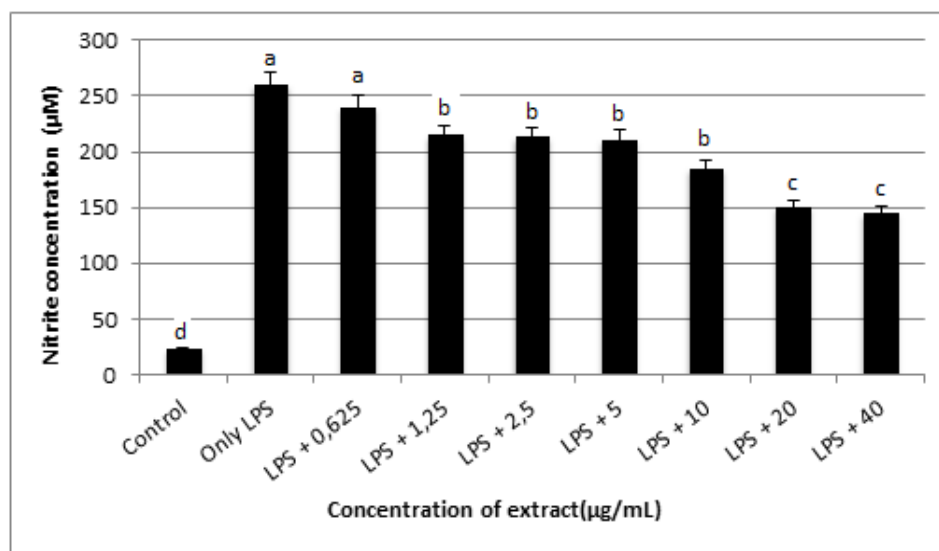


Figure 3: Nitric oxide inhibitory activity of *C. aucheri* in LPS-stimulated H1975 cells. Data are presented as mean±SD. Different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

Recent researches have pointed out the working principles in back of the action of natural antioxidants on the prevention of nitric oxide generation (Al Dhaheri et al., 2013). Plants are rich in bioactive molecules acted as natural antioxidants, such as phenolic compounds, alkaloids, terpenes, saponins and glycosides. Hence, prominent interest has been concentrated on the use of natural antioxidants to prevent nitric oxide generation (Yen et al., 2008; Mohsen and Ammar, 2009).

CONCLUSION

In conclusion, we demonstrated that *C. aucheri* ethanolic extract, which has antioxidant activity, reduces nitric oxide production in H1975 and HCC78 cells. These findings imply that ethanol extracts obtained from *C. aucheri* deserve better examination so as to identify its phytochemicals with NO inhibitory potentials.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank the senior taxonomist Dr. Candan Aykurt, in Department of Biology, Akdeniz University, for the collection and identification of the plant. I would also like to thank the Cancer Research Center, Pamukkale University, for graciously providing NSCLC cells and I thank in particular, senior biologist Ege Rıza Karagür, for his support. I am also immensely grateful to Prof. Dr. Ramazan Mammadov, in Department of Biology, Pamukkale University, for sharing his wisdom and advice.

REFERENCES

- Al-Dabbas MM, 2017. Antioxdant activity of different extracts from the aerial part of *Moringa peregrina* (Forssk.) Fiori, from Jordan. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 30(6): 2151-2157.
- Al Dhaheri Y, Attoub S, Arafat K, AbuQamar S, Viallet J, et al., 2013. Anti-Metastatic and Anti-Tumor Growth Effects of *Origanum majorana* on Highly Metastatic Human Breast Cancer Cells: Inhibition of NFκB Signaling and Reduction of Nitric Oxide Production. *PLoS ONE*, 8(7): e68808.
- Atta AH, El-Sooud KA, 2004. Antinociceptive effect of some Egyptian medicinal plant extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, 95: 235-238.
- Atta AH, Mohamed NH, Nasr SM, Mouneir SM, 2007. Phytochemical and pharmacological studies on *Convolvulus fatmensis* Ktze. *Journal of Natural Remedies*, 7: 109-119.
- Cengiz S, Mammadov R, Aykurt C, Tasdelen G, 2015. Variations in antioxidant enzyme levels of rats exposed to ethanol extracts of *Convolvulus* species. *Industrial Crops and Products*, 74: 304-308.
- Choudhari SK, Chaudhary M, Bagde S, Gadbail AR, Joshi V, 2013. Nitric oxide and cancer: a review. *World Journal of Surgical Oncology*, 11: 118.
- Derici MK, Demirel-Yılmaz E, 2017. Nitrik oksitin kanser gelişimi ve metastaz üzerine etkileri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 74(2): 161-174.
- Du GR, Li MJ, Ma FW, Liang D, 2009. Antioxidant capacity and the relationship with polyphenol and Vitamin C in *Actinidia* fruits. *Food Chemistry*, 113: 557-562.
- El-Askary HI, Abou-Hussein DR, Shehab NG, Sleem AA, 2006. Bioactive caffeoylquinic acid derivatives from *Convolvulus hystrix* Vahl. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 44: 127-134.
- Elzaawely AA, Tawata S, 2012. Antioxidant activity of phenolic Rich Fraction Obtained from *Convolvulus arvensis* L. leaves grown in Egypt. *Asian Journal of Crop Science*, 4(1): 1-9.
- Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babaç MT, 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). İstanbul, Turkey: Flora Araştırmaları Derneği ve Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayını (in Turkish).
- Jacobs J, NRCS, 2007. Invasive Species Specialist, Ecology and management of field bindweed [*Convolvulus arvensis* L.] Natural resources conservation service Invasive species. Technical Note No., MT-9, 1-9.
- Krzaczek T, Bogucka-Kocka A, Ryn D, 2004. Chromatographical analysis of phenolic compounds in herb *Convolvulus arvensis* L. *Herba Polonica*, 50: 17-22.
- Mammadov R, 2014. Secondary Metabolites in Spermatophyta. 428 pp., Nobel Press, Ankara, Turkey (in Turkish).
- Menemen Y, Williams CA, Jury SL, 2002. Flavonoid patterns in *Convolvulus* L. (Convolvulaceae) species from Morocco. *Pakistan Journal of Botany*, 34: 291-295.
- Meng XL, Riordan NH, Casciari JJ, Zhu Y, Gonzalez JM, Miranda-Massari JR, Riordan HD, 2002. Effect of High Molecular Mass *Convolvulus arvensis* Extract on Tumor Growth and Angiogenesis. *Pharmacognosy*, 21: 323-328.
- Mohsen SM, Ammar ASM, 2009. Total phenolic contents and antioxidant activity of corn tassel extracts. *Food Chemistry*, 112: 595-598.

- Nacef S, Jannet HB, Abreu P, Mighri Z, 2010. Phenolic constituents of *Convolvulus dorycnium* flowers. *Phytochemistry Letters*, 3: 66-69.
- Nakagawa T, Yokozawa T, 2002. Direct scavenging of nitric oxide by green tea. *Food and Chemical Toxicology*, 40: 1745-1750.
- Noda N, Kogetsu H, Kawasaki T, Miyahara K, 1990. Scammonins I and II, the resin glycosides of radix Scammoniae from *Convolvulus scammonia*. *Phytochemistry*, 29: 3565- 3569.
- Ozay C, Mammadov R, Tasdelen G, Karagur ER, Akca H, 2015. Potential antioxidant, antiproliferative and hepatoprotective effects of *Crataegus meyeri*. *Journal of Food Biochemistry*, 39: 548-553.
- Rachitha P, Krupashree K, Jayashree GV, Kandikattu HK, Amruta N, Gopalan N, Rao MK, Khanum F, 2018. Chemical composition, antioxidant potential, macromolecule damage and neuroprotective activity of *Convolvulus pluricaulis*. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 8: 483-496.
- Sadeghi-Aliabadi H, Ghasemi N, Kohi M, 2008. Cytotoxic effect of *Convolvulus arvensis* extracts on human cancerous cell line. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 3(1): 31-34.
- Schmidt B, Ribnicky DM, Poulev A, Logendra S, Cefalu WT, Raskin I, 2008. A natural history of botanical therapeutics. *Metabolism*, 57 (Suppl 1): S3-9.
- Sokmen A, Gulluce M, Akpulat HA, Daferera D, Tepe B, Polissiou M, Sokmen M, Sahin F, 2004. The *in vitro* antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*. *Food Control*, 15(8): 627-634.
- Tepe B, Daferera D, Tepe AS, Polissiou M, Sokmen A, 2007. Antioxidant activity of the essential oil and various extracts of *Nepeta flavida* Hub.-Mor. from Turkey. *Food Chemistry*, 103: 1358-1364.
- Tawaha K, Alali FQ, Gharaibeh M, Mohammad M, El-Elimat T, 2007. Antioxidant activity and total phenolic content of selected Jordanian plant species. *Food Chemistry*, 104: 1372-1378.
- Thakral J, Borar S, Kalia AN, 2010. Antioxidant Potential Fractionation from Methanol Extract of Aerial Parts of *Convolvulus arvensis* Linn (Convolvulaceae). *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, 2: 219-223.
- Todd FG, Stermitz FR, Schultheis P, Knight AP, Traub-Dargatz J, 1995. Tropane alkaloids and toxicity of *Convolvulus arvensis*. *Phytochemistry*, 39: 301-303.
- Vijayakumar M, Govindarajan R, Singh DP, Rawat AKS, 2005. Review of some important plants with antioxidant and other biological activities. *Pharmacognosy Magazine*, 1: 129-135.
- Yang EJ, Yim EY, Song G, Kim GO, Hyun CG, 2009. Inhibition of nitric oxide production in lipopolysaccharide-activated RAW 264.7 macrophages by Jeju plant extracts. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(4): 245-249.
- Yen GC, Duh PD, Huang DW, Hsu CL, Fu TYC, 2008. Protective effect of pine (*Pinus morrisonicola* Hay.) needle on LDL oxidation and its anti-inflammatory action by modulation of iNOS and COX-2 expression in LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 175-185.
- Zappa C, Mousa SA, 2016. Non-small cell lung cancer: current treatment and future advances. *Translational lung cancer research*, 5(3): 288-300.

Ayvalık (Balıkesir/Turkey) Dune Plant Diversity, Threatening Factors and Solution Proposals

Fatih SATIL¹, Güldam TÜMEN¹, Selami SELVİ^{2*}

ABSTRACT: Ayvalık and its environs are unique due to its coastal structure and natural beauties, and particularly the islands belonging to Ayvalık makes up the most important resource values. This study was carried out to determine the plant diversity in the coastal dunes of Ayvalık and its surroundings, to present the threat factors and to offer solutions. The study was conducted between 2016-2017. For this purpose; floristic and ecological observations were made in four seasons. As a result of floristic studies; 88 genera and 115 taxa belonging to 32 families were determined. Fabaceae (15 taxa), Asteraceae (14 taxa) and Amaranthaceae (8 taxa) families are dominant in the flora of the region. The most common taxa in dune areas are; *Matthiola tricuspidata*, *Malcolmia flexuosa*, *Salicornia emericii*, *Cakile maritima*, *Anthemis rigida*, *A. tomentosa*, *Halimione portulacoides*, *Plantago coronopus* subsp. *commutata*, *Trifolium subterraneum*, *Eryngium maritimum*, *Allium sphaerocephalon* and *Euphorbia paralias*. The role of human factors is particularly notable in a significant part of the coastal dunes in the region. Beach arrangements in dune areas, secondary housing construction in coastal areas, sand extraction from coasts, tourism, wetland drying and fires threaten dune habitats and plant species in the region. Especially due to the extensive use of the coastal areas and beach arrangements; The habitats of Sea daffodil (*Pancratium maritimum*) and Narcissus (*Narcissus tazetta*) have been greatly damaged. Moreover, the fact that *P. maritimum* bulbs were collected by the people there greatly reduced the populations of this species. It also is given solution proposals for protection of dune plants.

Keywords: Balıkesir, biodiversity, ecology, flora

¹ Fatih SATIL (Orcid ID: 0000-0002-4938-1161), Güldam TÜMEN (Orcid ID: 0000-0002-7457-3341), Balıkesir University, Faculty of Science & Arts, Department of Biology, Çağış Kampüs, Balıkesir, Turkey

² Selami SELVİ (Orcid ID: 0000-0002-9959-6945), Balıkesir University, Altınoluk Vocational School, Department of Plant and Animal Plants, Edremit, Balıkesir, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Selami SELVİ, e-mail: sselvi2000@yahoo.com

INTRODUCTION

The coastal areas, which constitute only 4% of the earth, contain about 1/3 of the world's population. The coasts are important transitional areas between water environments and terrestrial environments, represented by areas of different sizes. Coastal areas are defined as actual ecotons due to their own ecological characteristics (Wiedemann, 1984; Odum and Barrett; 2008; Avcı, 2017a,b). Coastal dunes are complex systems in terms of growing conditions of vegetation. Properties such as low amount of plant nutrients and organic matter in sand dunes, high permeability rate, direct sunlight exposure and high temperatures, highly effective wind, mobility of the surface and exposure to seawater

with high salt content are some of the important factors limiting the development of vegetation. Turkey has a total of 105 coastal dunes in 23 out of 26 coastal cities and their total area is 3557 ha. The length of the coasts in our country is 8333 km, 2805 km of which is in the Aegean, 1695 km in the Black Sea, 1577 km in the Mediterranean Sea, 1189 km in the Marmara Region, in Çanakkale Strait and Istanbul Bosphorus and 1067 km on the islands (Uslu, 1988; Avcı et al 2015). According to Erinç (2001); Turkey's coastal dunes are observed in 75 different areas. 8 of these coastal dunes are located in Balıkesir province and three of these areas (Çıplak Island, Sarımsaklı and Altınova) are located in Ayvalık district (Table 1).

Table 1. Coastal sand dunes in Balıkesir (Erinç 2001).

No	District	Dune field name
1	Ayvalık	Altınova
2	Ayvalık	Sarımsaklı
3	Ayvalık	Yumra cape (Badavut beach)
4	Burhaniye	Armutova
5	Edremit	Çoruk
6	Erdek	Belkıs tombolo
7	Gönen	Gönen delta
8	Gönen	Karabiga Delta

Apart from the flora of the area between Edremit Bay-Gökova Gulf near the study field (Akyol and Gemici 2017a,b), the flora and vegetation of the surrounding area of Karaburun-Akdağ (Bekat and Seçmen 1988) and vegetation of Foça, Aliğa and Çandarlı region (Bekat 1980), there is a study carried out regarding the dune flora of Ayvalık. The coasts are quite important ecosystems in that they are transitional regions (ecotone) where marine and terrestrial ecosystems intersect. Coastal ecosystems are essential in terms of biodiversity and the balance maintained between sea and land (Akgün and Türk, 2011). This study was carried out to determine the plant diversity in the coastal dunes

of Ayvalık and its surroundings, and to offer solutions to the problems by presenting the factors threatening this wealth.

MATERIALS AND METHODS

The study was carried out in Yumra Cape, Sarımsaklı and Altınova coastal dunes located in Ayvalık (Figure 1). In this study, which was carried out between 2016-2017, the plant diversity and environmental problems were determined through the four-season floristic and ecological observations made in the field. In floristic studies, dune and salt plant species in the area were collected and made into herbarium materials.



Figure 1. The map of study area.

Voucher specimens were deposited in the Botany Laboratory, Altınoluk Vocational School, Balıkesir University. The main source for the identification of the collected plants was mainly Flora of Turkey, Mountain Flora of Greece, Flora of Europae and floristic studies done in the region (Davis 1965-1985; Davis et al. 1988; Güner et al. 2000; Strid and Tan 1991; Tutin et al. 1976). Turkish names of identified plants are given according to Güner et al. (2012). In addition, the plant name authors are given according to Brummit and Powell (1992).

RESULTS AND DISCUSSION

In the field; 88 genera and 115 taxa belonging to 32 families were determined (Table 1). Fabaceae (15), Asteraceae (14) and Amaranthaceae (8) are the families with the most taxa (Figure 2). These three families account for about 32% of the taxa found in the area.

The most taxa-containing genus in the field area are *Limonium* (5), *Allium* (5) *Anthemis* (4) and *Plantago* (4) (Figure 3).

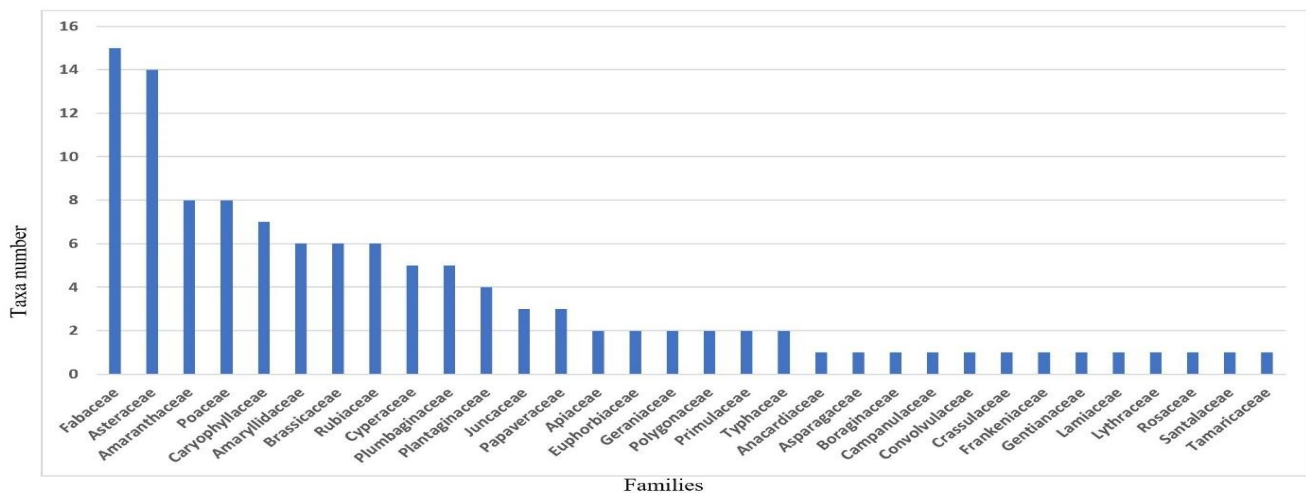


Figure 2. Families identified in the area and taxon numbers

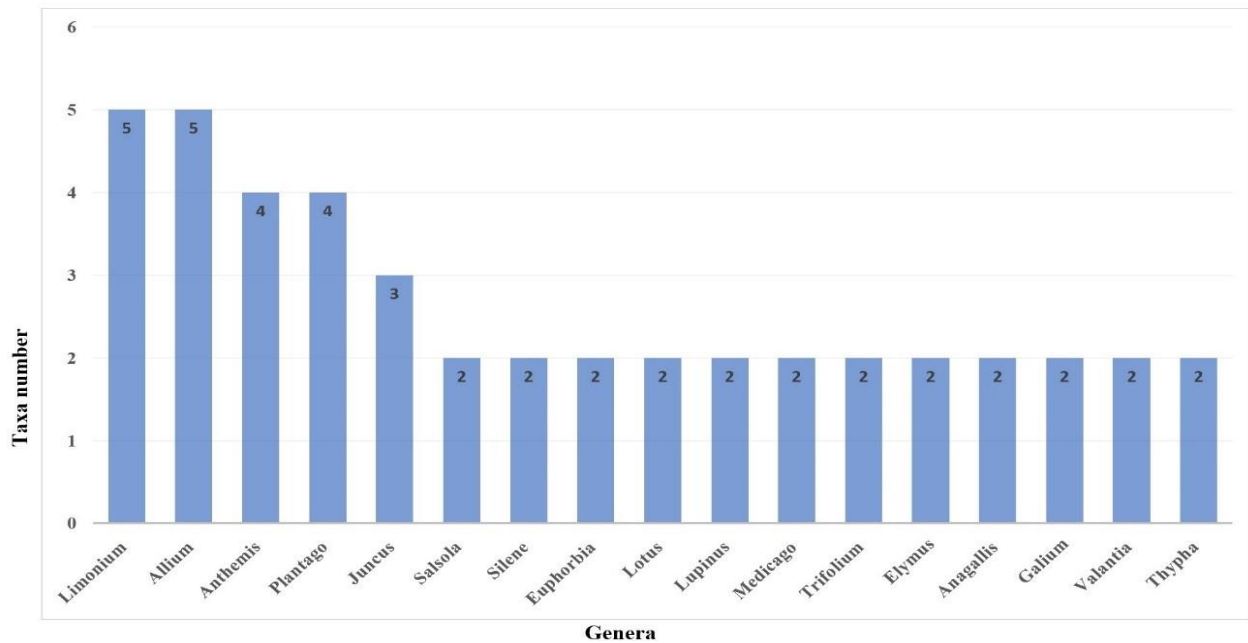


Figure 3. The most genera and taxa found in the region

Table 2. The flora of Ayvalık dunes.

Family	Taxon	Vernacular Name	Locality and the voucher number	Phytogeographical Region
Amaranthaceae	<i>Amaranthus viridis</i> L.	Yeşilibik	Southern of Sarımsak Peninsula, 07.05.2016 (SV 1812)	-
Amaranthaceae	<i>Atriplex lasiantha</i> Boiss.	Deliunluca	Alibey Island, Çatal Hill, 06.07.2017 (SV 2022)	-
Amaranthaceae	<i>Beta maritima</i> L.var. <i>maritima</i>	Kıypancarı	Small Maden Island, Sarımsak Peninsula, 17.06.2016 (SV 1815)	-
Amaranthaceae	<i>Halimione portulacoides</i> (L.) Allen	Kocabetne	All coastline, 06.07.2017 (SV 2023)	-
Amaranthaceae	<i>Salicornia emericii</i> Duval-Jouve	Denizbörülcesi	Sarımsak Peninsula, Tuzla, 06.07.2017 (SV 2025)	-
Amaranthaceae	<i>Salsola kali</i> L.	Döngele	Alibey Island, Patrice, Çatal Hill, 25.04.2016 (SV 1768)	-
Amaranthaceae	<i>S. soda</i> L.	Denizfasülyesi	Alibey Island, Balık Island, 15.04.2016 (SV 1745)	-
Amaranthaceae	<i>Suaeda prostrata</i> Pall.	Yatıkcırım	Alibey Island, Patrice, Çatal Hill, 15.04.2016 (SV 1747)	-
Amaryllidaceae	<i>Allium ampeloprasum</i> L.	Pırasa	Alibey Island, Hakkıbey Peninsula, 25.04.2016 (SV 1765)	Mediterranean
Amaryllidaceae	<i>A. commutatum</i> Guss.	İtdirseği	Kamış Island, 15.04.2017, (SV 1946)	Mediterranean
Amaryllidaceae	<i>A. roseum</i> L. subsp. <i>roseum</i>	Gülsoğanı	Alibey Island, Alibey Hill, Hakkıbey Peninsula, 15.04.2016 (SV 1740)	Mediterranean
Amaryllidaceae	<i>A. sphaerocephalon</i> L. subsp. <i>sphaerocephalon</i>	Yılan sarımsağı	Alibey Island Alibey Tepe, Hakkıbey Peninsula, 15.04.2016 (SV 1738)	Euro-Siberian
Amaryllidaceae	<i>Narcissus tazetta</i> L. subsp. <i>tazetta</i>	Nergiz	Alibey Island, Duba, 07.05.2016 (SV 1817)	-
Amaryllidaceae	<i>Pancretium maritimum</i> L.	Kumzambağı	Alibey Island, Patrice, 07.05.2016 (SV 1821)	Mediterranean
Anacardiaceae	<i>Pistacia lentiscus</i> L.	Sakızağacı	Alibey Island, Çatal Hill, Pınar Island, 25.04.2016 (SV 1769)	Mediterranean
Apiaceae	<i>Crithmum maritimum</i> L.	Denizteresi	Southwest of Sarımsak Peninsula, 05.04.2016 (SV 1722)	-
Apiaceae	<i>Eryngium maritimum</i> L.	Kumboğadikeni	Sarımsak Peninsula, Tuz cape, 05.04.2016 (SV 1719)	-
Asparagaceae	<i>Drimia maritima</i> (L.) Stearn	Kumürümcekotu	Pınar Island, 15.04.2017, (SV 1942)	-

Ayvalık (Balıkesir/Turkey) Dune Plant Diversity, Threatening Factors and Solution Proposals

Asteraceae	<i>Achillea maritima</i> (L.) Ehrend. & Y.P.Guo subsp. <i>maritima</i>	Çocukotu	Eastern of Hakkıbey Peninsula, 05.04.2016 (SV 1715)	-
Asteraceae	<i>Anthemis rigida</i> Boiss. ex Heldr.	Diripapatya	Alibey Island, Sarımsak Peninsula, 15.04.2016 (SV 1736)	Mediterranean
Asteraceae	<i>A. tomentosa</i> L. subsp. <i>tomentosa</i>	Sahilpapatyası	Southern of Sarımsak Peninsula, 05.04.2016 (SV 1710)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Bellis annua</i> L.	Çayır güzeli	Alibey Island, Patrice, 07.05.2016 (SV 1824)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Cardopatum corymbosum</i> (L.) Pers.	Kurtludiken	Alibey Island, Duba, 05.04.2016 (SV 1725)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Carthamus caeruleus</i> L.	Gökaspir	Alibey Island, Duba, 15.04.2016 (SV 1730)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Cladanthus mixtus</i> (L.) Oberpr. & Vogt	Çirozpataty	Hakkıbey Peninsula, Cennet cape, 05.03.2016 (SV 1610)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Cota altissima</i> (L.) J.Gay	Köpek papatyası	Alibey Island, Duba, 25.04.2016 (SV 1772)	-
Asteraceae	<i>Cota tinctoria</i> (L.) J.Gay var. <i>tinctoria</i>	Boyacıpapatyası	Alibey Island Patrice, Sarımsak Peninsula, 15.04.2016 (SV 1734)	-
Asteraceae	<i>Crepis commutata</i> (Spreng.) Greuter	Delikiskis	Çıplak Island, 25.04.2016 (SV 1775)	-
Asteraceae	<i>Hedynois rhagadioloides</i> (L.) Hayek subsp. <i>cretica</i>	Sünnetlice	Alibey Island, Duba, Patrice, Çıplak Island, 06.07.2017 (SV 2019)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Helichrysum orientale</i> (L.) DC.	Sarısolmaz	Alibey Island, Patrice, 07.05.2016 (SV 1826)	Mediterranean
Asteraceae	<i>Helminthotheca echioides</i> (L.) Holub.	Billurdüğme	Alibey Island, Duba, 05.03.2016 (SV 1618)	-
Asteraceae	<i>Senecio vernalis</i> Waldst. et Kit.	Kanaryaotu	Maden Island, Hakkıbey Peninsula, 25.04.2016 (SV 1781)	-
Boraginaceae	<i>Echium angustifolium</i> Mill.	Engerek otu	Sarımsak Peninsula, Şeytansofrası, 05.03.2016 (SV 1605)	Mediterranean
Brassicaceae	<i>Alyssum umbellatum</i> Desv.	Şişkinkevke	Badavut, Sarımsaklı Peninsula, 25.04.2016 (SV 1777)	Mediterranean
Brassicaceae	<i>Cakile maritima</i> Scop.	Kumteresi	Alibey Island, Çatal Hill, Sarımsak Peninsula, 05.03.2016 (SV 1603)	-
Brassicaceae	<i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav.	Roka	Alibey Island, Alibey Hill, 05.03.2016 (SV 1607)	-
Brassicaceae	<i>Malcolmia flexuosa</i> (Sibth. & Sm.) Sibth. & Sm.	Kayaşebboyu	Hakkıbey Peninsula, Tımarhane Hill, 29.03.2016 (SV 1705)	Mediterranean
Brassicaceae	<i>Matthiola tricuspidata</i> (L.) R. Br.	Öküzşebboyu	Eastern of Alibey Island, Patrice second bay, 16.03.2017 (SV 1909)	Mediterranean
Brassicaceae	<i>Raphanus raphanistrum</i> L.	Yabani turp	Alibey Island, Duba, Patrice, Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1635)	-
Campanulaceae	<i>Jasione montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	Dağgökçesi	Southern of Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1637)	-
Caryophyllaceae	<i>Arenaria leptoclados</i> (Reich.) Guss.	Kum otu	Maden Island, 28.03.2017, (SV 1921)	-
Caryophyllaceae	<i>Paronychia echinulata</i> Chater	Kıyıkepekotu	Pınar Island, 15.04.2017, (SV 1939)	Mediterranean
Caryophyllaceae	<i>Sagina maritima</i> G.Don	Arsızarinotu	Kamış Island, 15.04.2017, (SV 1948)	-
Caryophyllaceae	<i>Silene behen</i> L.	Akkıvşak	Alibey Island, Patrice, Kamış Island, 16.03.2017 (SV 1912)	-
Caryophyllaceae	<i>Silene gallica</i> L.	Serçeçiçeği	Alibey Island, Patrice Maden Island, 16.03.2017 (SV 1914)	-
Caryophyllaceae	<i>Spergula arvensis</i> L.	Tarla kişnişi	Alibey Island, Patrice, 01.05.2016 (SV 1786)	-
Caryophyllaceae	<i>Spergularia marina</i> (L.) Besser	Sahilremilotu	Alibey Island, Küçük Maden Island, 01.05.2016 (SV 1790)	-
Convolvulaceae	<i>Cressa cretica</i> L.	Reçineçiçeği	Sarımsak Peninsula, Tuzla, 15.06.2016, (SV 1845)	-
Crassulaceae	<i>Sedum litoreum</i> Guss. var. <i>litoreum</i>	Kıyıkoruğu	Alibey Island Patrice second bay, Maden Island, 25.04.2016 (SV 1782)	Mediterranean
Cyperaceae	<i>Bolboschoenus maritimus</i> (L.) Palla subsp. <i>maritimus</i>	Sandalyesazı	Sarımsak Peninsula, Şeytansofrası, 29.03.2016 (SV 1700)	-
Cyperaceae	<i>Carex muricata</i> L. subsp. <i>muricata</i>	Çengelsazı	Alibey Island Patrice Second bay, 01.05.2016 (SV 1792)	Euro-Siberian
Cyperaceae	<i>Cyperus capitatus</i> Vandelli	Şehvetotu	Southern of Sarımsak Peninsula, 29.03.2016 (SV 1698)	-
Cyperaceae	<i>Eleocharis palustris</i> (L.) Roem. & Schult. subsp. <i>palustris</i>	Delisaz	Hakkıbey Peninsula, 29.03.2016 (SV 1695)	-

Ayvalık (Balıkesir/Turkey) Dune Plant Diversity, Threatening Factors and Solution Proposals

Cyperaceae	<i>Scirpoides holoschoenus</i> (L.) Soják subsp. <i>holoschoenus</i>	Vurla	Eastern of Alibey Island, Sarımsaklı beach, 01.05.2016 (SV 1788)	-
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia paralias</i> L.	Kumsütleğeni	Alibey Island, Çatal Hill, Pınar Island, 29.03.2016 (SV 1690)	Mediterranean
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia peplis</i> L.	Kıyısütleğeni	Alibey Island, Çatal Hill, Sarımsak Peninsula, 01.05.2016 (SV 1794)	-
Fabaceae	<i>Hippocrepis unisiliquosa</i> L. subsp. <i>unisiliquosa</i>	Atnalı	Alibey Island, Sivrice cape, 09.07.2016, (SV 1855)	-
Fabaceae	<i>Hymenocarpos circinnatus</i> (L.) Savi	Pulluot	Alibey Island, Sivrice cape, Pınar Island, 09.07.2016, (SV 1851)	Mediterranean
Fabaceae	<i>Lotus ornithopodioides</i> L.	Civcivayağı	Southern of Sarımsak Peninsula, 29.03.2016 (SV 1683)	-
Fabaceae	<i>L. corniculatus</i> L. var. <i>corniculatus</i>	Gazalboynuzu	Hakkıbey Peninsula, Tımarhane Hill, 29.03.2016 (SV 1685)	-
Fabaceae	<i>Lupinus angustifolius</i> L. subsp. <i>angustifolius</i>	Acıbakla	Alibey Island, Duba, Hakkıbey Peninsula, 17.03.2016 (SV 1680)	-
Fabaceae	<i>L. angustifolius</i> (Desv.) Cout.subsp. <i>reticulatus</i>	Yahudibaklası	Badavut, 01.05.2016 (SV 1801)	Mediterranean
Fabaceae	<i>Medicago marina</i> L.	Sahil yoncası	Southern of Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1638)	-
Fabaceae	<i>Medicago orbicularis</i> (L.) Bart.	Paralık	Hakkıbey Peninsula, Tımarhane Hil, 01.03.2016 (SV 1600)	-
Fabaceae	<i>Onobrychis caput-galli</i> (L.) Lam.	Pıtrakkorunga	Alibey Island Alibey Hill, Çıplak Island, 05.03.2016 (SV 1602)	Mediterranean
Fabaceae	<i>Ornithopus compressus</i> L.	Kuşayağı	Alibey Island, Duba, Sarımsak Peninsula, 05.03.2016 (SV 1598)	Mediterranean
Fabaceae	<i>Scorpiurus muricatus</i> L. var. <i>subvillosus</i> (L.) Fiori	Akrep kuyruğu	Alibey Island, Patrice, Çatal Hill, 09.07.2016, (SV 1858)	Mediterranean
Fabaceae	<i>Trifolium repens</i> L. var. <i>repens</i>	Aküçgül	Southern of Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1640)	-
Fabaceae	<i>Trifolium subterraneum</i> L.	Yeraltüçgülü	Alibey Island, Patrice, 17.03.2016 (SV 1645)	-
Fabaceae	<i>Trigonella coerulescens</i> (M.Bieb.) Halácsy subsp. <i>ayvalikensis</i> Erdoğan Selvi& Tümen (ENDEMIC)	Ayvalık çemeni	Alibey Island, Duba, Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1667)	-
Fabaceae	<i>Vicia villosa</i> Roth subsp. <i>eriocarpa</i> (Hausskn.) P.W.Ball.	Boğala	Alibey Island, Patrice, 17.03.2016 (SV 1669)	-
Frankeniaceae	<i>Frankenia hirsuta</i> L.	Tülpembe	Alibey Island Alibey Hill, Sarımsak Peninsula, 17.03.2016 (SV 1665)	-
Gentianaceae	<i>Centaurium maritimum</i> (L.) Fritsch	Sargelindüğmesi	Alibey Island, Duba, 09.07.2016, (SV 1860)	Mediterranean
Geraniaceae	<i>Erodium acaule</i> (L.) Becherer et Thell.	Leylekagası	Alibey Island, Duba, 25.04.2017 (SV 1955)	-
Geraniaceae	<i>Geranium molle</i> L.	Yumuşak ıtır	Southern of Sarımsak Peninsula, 21.06.2016 (SV 1855)	-
Juncaceae	<i>Juncus acutus</i> L.	Kofa	Alibey Island, Çatal Hill, 15.07.2016 (SV 1870)	-
Juncaceae	<i>J. capitatus</i> Weigel	Topak kofa	Hakkıbey Peninsula, 17.03.2016 (SV 1660)	-
Juncaceae	<i>J. gerardi</i> Loisel. subsp. <i>gerardi</i>	Erkek kofa	Alibey Island, Duba, 09.07.2016, (SV 1862)	-
Lamiaceae	<i>Vitex agnus-castus</i> L.	Hayıt	Sarımsak Peninsula, Tuzla lake, 15.06.2016, (SV 1835)	Mediterranean
Lythraceae	<i>Lythrum tribracteatum</i> Salzm. ex Ten.	Üçaklarotu	Hakkıbey Peninsula, 17.03.2016 (SV 1658)	-
Papaveraceae	<i>Glaucium flavum</i> Crantz	Gündürmelalesi	Sarımsak Peninsula, Tuzla, 15.06.2016, (SV 1842)	-
Papaveraceae	<i>Hypocoum procumbens</i> subsp. <i>atropunctatum</i> Å.E.Dahl	Düğmecik	Southern of Sarımsak Peninsula, 21.06.2016 (SV 1854)	Mediterranean
Papaveraceae	<i>Papaver rhoeas</i> L. var. <i>rhoeas</i>	Gelincik	Alibey Island, Hakkıbey Peninsula, 15.07.2016 (SV 1866)	-
Plantaginaceae	<i>Plantago bellardii</i> All.	Babadeşen	Alibey Island, Patrice, 17.03.2016 (SV 1649)	Mediterranean
Plantaginaceae	<i>Plantago coronopus</i> L. subsp. <i>commutata</i> (Guss.) Pilger	Çığnak	Alibey Island, Küçük Maden Island, 25.04.2017 (SV 1958)	Mediterranean
Plantaginaceae	<i>Plantago lagopus</i> L.	Kırkdamarotu	Alibey Island, Sarımsak Peninsula, 25.04.2017 (SV 1965)	Mediterranean

Ayvalık (Balıkesir/Turkey) Dune Plant Diversity, Threatening Factors and Solution Proposals

Plantaginaceae	<i>Plantago lanceolata</i> L.	Damarlıca	Sarımsak Peninsula, Pınar Island, 15.06.2016, (SV 1836)	-
Plumbaginaceae	<i>Limonium sinuatum</i> (L.) Mill.	Denizlavantası	Alibey Island, Maden Island, 15.07.2016 (SV 1868)	Mediterranean
Plumbaginaceae	<i>L. angustifolium</i> (Tausch) Turill	Sahilkaranfili	Alibey Island, Patrice, 25.04.2017 (SV 1966)	-
Plumbaginaceae	<i>L. bellidifolium</i> (Gouan) Dumort	Hoşkuduzotu	Sarımsak Peninsula, Tuzla, 15.06.2016, (SV 1838)	Euro-Siberian
Plumbaginaceae	<i>L. graecum</i> (Poir.) Rech.f. var. <i>graecum</i>	Kumkaranfili	Alibey Island, Çatal Hill, 25.04.2017 (SV 1969)	Mediterranean
Plumbaginaceae	<i>L. virgatum</i> (Willd.) Fourr.	Cılızot	Sarımsak Peninsula, 21.06.2016 (SV 1851)	Mediterranean
Poaceae	<i>Brachypodium distachyon</i> (L.) P.Beauv.	Tekkılcan	Alibey Island, Duba, Pınar Island, 09.05.2017 (SV 1972)	Mediterranean
Poaceae	<i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) P. Beauv.	Darıcan	Southern of Sarımsak Peninsula, 21.06.2016 (SV 1853)	-
Poaceae	<i>Elymus farctus</i> (Viv.) Runemark ex Melderis	Cicora	East of Hakkıbey Peninsula, 17.03.2016 (SV 1650)	-
Poaceae	<i>E. flaccidifolius</i> (Boiss. & Heldr.) Melderis	Bataklıkicorası	East of Hakkıbey Peninsula, 01.05.2016 (SV 1799)	Mediterranean
Poaceae	<i>Holcus annuus</i> Salzm. ex C.A.Meyer	Kadife otu	Kamış Island, 29.06.2017 (SV 2011)	Mediterranean
Poaceae	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steudel	Kamış	Alibey Island Duba, Sarımsak Peninsula, 06.07.2017 (SV 2018)	Euro-Siberian
Poaceae	<i>Poa bulbosa</i> L.	Yumrulusalkım	Alibey Island, Alibey Hill, 09.05.2017 (SV 1974)	-
Poaceae	<i>Stipa capensis</i> Thunb.	Kumkılacı	Maden Island, 28.03.2017, (SV 1927)	Mediterranean
Polygonaceae	<i>Polygonum maritimum</i> L.	Sicimlik	Southern of Sarımsak Peninsula, Alibey Island, 11.05.2016 (SV 1828)	-
Polygonaceae	<i>Rumex pulcher</i> L. subsp. <i>pulcher</i>	Ekşilik	Southern of Sarımsak Peninsula, Alibey Island, 11.05.2016 (SV 1829)	-
Primulaceae	<i>Anagallis arvensis</i> L. var. <i>arvensis</i>	Farekulağı	Southern of Sarımsak Peninsula Alibey Island, 11.05.2016 (SV 1832)	-
Primulaceae	<i>A. arvensis</i> L. var. <i>parviflora</i> (Hoffmanns. & Link) Ces.	Farekulağı	Alibey Island, Patrice, 29.06.2017 (SV 2004)	Mediterranean
Rosaceae	<i>Sarcopoterium spinosum</i> (L.) Spach	Abdestbozan	Alibey Island, Maden Island, Pınar Island, 09.05.2017 (SV 1976)	-
Rubiaceae	<i>Crucianella imbricata</i> Boiss.	Kurakhaçotu	Southwest of Sarımsak Peninsula, 12.06.2017 (SV 1997)	Mediterranean
Rubiaceae	<i>Galium aparine</i> L.	Çobansüzgeci	Kamış Island, 29.06.2017 (SV 2002)	-
Rubiaceae	<i>G. brevifolium</i> Sm. subsp. <i>insulare</i> Ehrend. & Schrönb.-Tem.	Sünnetotu	Yumurta Island, 29.06.2017 (SV 2007)	Mediterranean
Rubiaceae	<i>Sherardia arvensis</i> L.	Gökörenotu	Alibey Island, Patrice, Sarımsak Peninsula, 09.05.2017 (SV 1979)	Mediterranean
Rubiaceae	<i>Valantia hispida</i> L.	Kıllıörenotu	Southern of Sarımsak Peninsula, Alibey Island, 29.06.2017 (SV 1999)	Mediterranean
Rubiaceae	<i>Valantia muralis</i> L.	Örenotu	Çıplak Island, 29.06.2017 (SV 2001)	Mediterranean
Santalaceae	<i>Thesium humile</i> Vahl.	Bodurgüvelek	Alibey Island, Patrice, 09.05.2017 (SV 1982)	Mediterranean
Tamaricaceae	<i>Tamarix tetrandra</i> Pall. ex Bieb.	Gezik	Alibey Island, Çatal Hill, 09.05.2017 (SV 1988)	-
Typhaceae	<i>Typha angustifolia</i> L.	Saz	Southwest of Sarımsak Peninsula, 12.06.2017 (SV 1992)	-
Typhaceae	<i>Typha domingensis</i> Pers.	Şeytanmumu	Southern of Sarımsak Peninsula, 12.06.2017 (SV 1994)	-

Distribution of taxa to phytogeographic regions is as follows; The Mediterranean element is 39%, the Euro-Siberian Element is 3%, and the unknown is 58%. In the study region, Iran-Turanian elements weren't found. According to IUCN, two taxa were identified as

threatened categories. Local endemic *Trigonella coerulescens* subsp. *ayvalikensis* was evaluated as VU (Vulnerable) while *Pancratium maritimum* was evaluated in LC (Least Concern) category.

The characteristic flora of the sand dunes in the region is dominated by Brassicaceae, Plantaginaceae and Amaranthaceae families. *Cakile maritima*, *Matthiola tricuspidata* and *Malcolmia flexuosa* from Brassicaceae family; *Plantago coronopus* subsp. *commutata* from Plantaginaceae family and *Halimione portulacoides*, *Salsola kali* and *S. soda* from Amaranthaceae family have been observed intensively along the coasts of Ayvalık.

The coastal dunes in the area pass from the sea shore line, after a width of 5-10 m towards the front dune, to the rear dune zone. In the pre-dunes, one-year-old ephemeral plants are mainly observed and perennial and woody species are frequently found towards the rear dunes. In the front sand dunes in the area, *Matthiola tricuspidata*, *Malcolmia flexuosa*, *Salicornia emericii*, *Cakile maritima*, *Anthemis rigida*, *A. tomentosa*, *Halimione portulacoides*, *Plantago coronopus*, *Lotus cytisoides*, *Trifolium subterraneum*, *Eryngium maritimum*, *Jasione montana*, *Allium sphaerocephalon*, *Euphorbia paralias*, *Trigonella coerulea* subsp. *ayvalikensis* and *Limonium bellidifolium* taxa were found intensively. However, in the sand dunes of Cunda, *Matthiola tricuspidata*, *Malcolmia flexuosa*, *Anthemis rigida*, *A. tomentosa*, *Plantago coronopus*, *Lotus cytisoides*, *Trifolium subterraneum*, *Eryngium maritimum*, *Cakile maritima* and *Euphorbia paralias* have been extensively distributed. In the sand dunes of Badavut, *Halimione portulacoides*, *Jasione montana*, *Allium sphaerocephalon*, *Euphorbia paralias* taxa are dense. In the sandy dunes of Sarımsaklı, *Lotus cytisoides*, *Anthemis rigida*, *A. tomentosa* taxa along with one-year endemic *T. coerulea* subsp. *ayvalikensis* species are extensively distributed. *Halimione portulacoides*, *Salicornia europaea* and *Limonium bellidifolium* have densely formed sand meadows in the Altınova dunes. As we move towards the interior, there is a change in the type in that species such as

Sarcopoterium spinosum, *Lavandula stoechas* subsp. *stoechas*, *Pistacia lentiscus*, *Limonium angustifolium*, *L. bellidifolium*, *L. graecum* var. *graecum*, *L. sinuatum*, *L. virgatum*, *Eryngium maritimum*, *Cardopatum corymbosum*, *Elymus farctus*, *Halimione portulacoides*, *Asphodelus aestivus* and *Inula viscosa* have been distributed in the region. In the Altınova dunes, however, *L. bellidifolium* is in dense populations. In the inner part of the settled dune meadows, the *S. spinosum* and the *A. aestivus* are observed. In the environments similar to wetland and reed field on the shore, species demanding high level of watering such as *Juncus acutus*, *J. capitatus*, *J. gerardi* subsp. *gerardi*, and *Phragmites australis* are abundant. The only endemic taxa distributed in the sand dunes of Ayvalık is *T. coerulea* subsp. *ayvalikensis* (Erdoğan et al. 2017). Furthermore, although *Carthamus caeruleus* are available in western counties, the only place in Turkey, where it is grown, is on the coasts of 3 localities of Cunda Island (Alpınar, 1997).

In the study, as a result of floristic and ecological observations, anthropogenic factors that threaten dune plant diversity and distribution areas were determined: In this study, Avcı (2017a) pointed out that various human effects such as agricultural activities, urbanization and tourism have changed the coastal ecosystems and the most important factors causing damaging change in coastal ecosystems are anthropogenic factors. Similar anthropogenic effects were also heavily observed in the coastal dunes of Ayvalık. In particular, due to tourism and secondary housing construction in the region, changes in land use are important factors leading to habitat losses.

Distribution area of one-year endemic *T. coerulea* subsp. *ayvalikensis* species (Ayvalık çemeni) is a beach area in the sand dunes of Sarımsaklı, Ayvalık. However, the fact that the flowering period of the species is long before the holiday season has prevented the species from being endangered. Moreover, it

would be beneficial to protect the spreading area of the species against the beach arrangement and the grazing. In particular, it is damaging the flora of dune areas due to activities such as beach arrangement. Therefore, the habitats of *P. maritimum* and *N. tazetta* have been damaged and their populations on the island have been reduced. In addition, that the bulbs of sea daffodil is collected by the public has brought this species to the stage of extinction. Sand dunes with the habitats of species such as “sea daffodil” and “Narcissus” should be put under protection. From the habitats determined in the region, especially the areas located in the coastal part such as the coastal dunes, degraded coastal forests, beaches, wetlands and reed-straw areas, which are under pressure of heavy land use, should be primarily protected. Uncontrollability and ignorance are the basis of ecological problems in the region. Therefore, besides the biological, cultural and geomorphological resource values that are in the foreground in the ecological planning process, it is also important to raise awareness of the people in the region. In order to protect the landscaping, ecological, cultural and archaeological values of the Natural Park, restriction in human use of some areas in the region is required. For this purpose, regions with different levels of protection and use as well as sensitive ecosystems and values should be established in the Natural Park.

CONCLUSION

The species and evaluations identified in this study are thought to constitute the basis for the coastal management studies to be conducted in the future. The nature walks that will be done in Natural Park and introduce the plants and natural life of the environment will increase the interest in the matter. To that end, ecotourism routes should be determined in the area. On these trips which may be done on appropriate dates, the photos of the plants may be taken but their collection should never be allowed.

According to the (f) paragraph of article 9. of Environmental Law numbered 2872, "In order to ensure the sustainability of biodiversity, the protection of endangered and endangered species and rare plant and animal species is essential and prohibited to be traded in contradiction with the legislation". Those who destroy biodiversity in contravention of the provisions the (k) paragraph of of article 20 of the same law are fined.

REFERENCES

- Akgün A, Türk N, 2011. Mapping erosion susceptibility by a multivariate statistical method: A case study from the Ayvalık region, NW Turkey. *Computers and Geosciences*, 37: 1515-1524.
- Akyol Y, Gemici Y, 2017a. Vegetation Ecology and Ecological Management of Biodiversity of Coastal Aegean (Between Edremit and Gökova Gulfs) in Turkey. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 17(1): 116-123.
- Akyol Y, Gemici Y, 2017b. Ege Kıyıları (Edremit Körfezi-Gökova Körfezi Arası)'nın Florası. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2): 494- 517.
- Alpınar K, 1997. Türkiye’de *Carduncellus caeruleus* (L.) C.Presl var. *incisus* DC.’un varlığı. *OT Sistemik Botanik Dergisi*, 4 (1): 43-48.
- Avcı M, 2017a. Türkiye’nin Kıyı Kumulları, Bitki Örtüsü ve Önemi. *International Symposium on Geomorphology*. 12-14 October 2017, Elazığ/Türkiye, p. 114-121.
- Avcı M, 2017b. Türkiye’nin Kıyı Kumullarında Bitki Örtüsü, Yasal ve Bilimsel Boyutlarıyla: Kıyı (Ed. H. Turoğlu ve H. Yiğitbaşıoğlu), Jeomorfoloji Derneği Yayını No: 1, Anka Matbaa, İstanbul, 63-92.
- Avcı M, Avcı S, Akkurt S, 2015. Coastal dune vegetation in Turkey: a geographical perspective. *International Conference on the Mediterranean Coastal Environment Medcoast 2015*, Varna, Bulgaria, 6-10 October 2015, vol.1: 397-405.
- Bekat L, 1980. Karaburun-Akdağ çevresinin flora ve vejetasyonu. *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi*, 34 s. İzmir.

- Bekat L, Seçmen Ö, 1988. Vegetation In der umgebung von Foça, Aliğa und Çandarlı, Journal of Faculty of Science Ege University Series B, 10 (2):15-27.
- Brummitt RK, Powell CE (eds.), (1992). Authors of plant names, Royal Botanic Gardens, Kew, London.
- Davis PH, 1965-1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands”, Edinburgh Univ. Press, Vol. 1-9, 724s, Edinburgh,
- Davis PH, Mill RR, Tan K, 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands (Supplement). Edinburgh Univ. Press, 590s, Edinburgh,10.
- Erdoğan E, Selvi S, Tümen G, 2017. *Trigonella coerulescens* subsp. *ayvalikensis* (Fabaceae), a new taxon from Balıkesir, Western Anatolia, Phytotaxa 319(2): 167-174.
- Erinç S, 2001. Jeomorfoloji II (3.Basım) (Güncelleştirenler: A.Ertek ve C. Güneysu). Der Yay. No: 294, İstanbul.
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC, 2000. Flora of Turkey and East Aegean Islands 11.vol (suppl.2). Edinburgh Univ. Press, 656s, Edinburgh.
- Güner A, Aslan S, Ekim, T, Vural M, Babaç, M.T. (edlr.), 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler), Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını. İstanbul.
- Odum EP, Barrett GW, 2008. Ekolojinin Temel İlkeleri (Çev. Ed. K. Işık). Ankara: Palme Yayıncılık.
- Strid, A, Kit Tan, (eds.), 1991. Mountainflora of Greece Vol. 2., Edinburgh University Press. Edinburgh, UK.
- Tutin, G., Heywood, VH., Burgers, NA., Moore, DM., Vlentine, DH, Walters, SM., Webb, DA., 1976. Flora Europaea. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Uslu T, 1988. Türkiye Kıyı Kumulları. IX. Ulusal Biyoloji Kongresi, 21-23 Eylül 1988, Sivas. 175- 183.
- Wiedemann AM, 1984. The Ecology of Pasific Northwest Coastal Sand Dunes: A Community Profile, FWS/OBS 84/04.

Türkiye Florasındaki C2 Karesi İçin Yeni Kare Kayıtları

Kenan AKBAŞ^{1*}, Hediye AKTAŞ AYTEPE², Ömer VAROL²

ÖZET: Araştırma alanları Türkiye'nin güneybatısında Muğla ili sınırları içerisinde bulunmaktadır. Bitki türleri *Liquidambar orientalis* ormanları, Bencik dağı ve Bozburun Yarımadası'ndan 2010-2015 yılları arasında toplanmıştır. Bu çalışmada Türkiye florasında C2 karesine ait 21 bitki takson yeni kayıt olarak verilmektedir. Belirlenen bitki taksonlarından, %38'i Akdeniz elementi, %9'u Avrupa-Sibirya elementi ve %10'u İran-Turan elementidir. Ayrıca, taksonların %43'inin ya geniş yayılışlı ya da fitocoğrafik bölgesi bilinmemektedir.

Anahtar Kelimeler: C2 Karesi, Türkiye Florası, Yeni Kare Kayıtları.

New Floristic Records for C2 Square in the Flora of Turkey

ABSTRACT: Research areas are located in borders of Muğla province, southwestern of Turkey. Plant species were collected from *Liquidambar orientalis* forests, Bencik Mountain and Bozburun Peninsula between 2010 and 2015 years. In this study, 21 taxa belonging to C2 square in the Flora of Turkey have been given as new records. Of the identified plant taxa are 38% Mediterranean elements, 9% are European-Siberian elements and 10% are Iranian-Turanian elements. Moreover, 43% of the taxa is either widespread or the phytogeographical region is not known.

KeyWords: C2 Square, Flora of Turkey, New Square Records.

¹ Kenan AKBAŞ (Orcid ID: 0000-0002-0198-4668), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz MYO, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Muğla, Türkiye

² Hediye AKTAŞ AYTEPE (Orcid ID: 0000-0001-8715-072X), Ömer VAROL (Orcid ID: 0000-0001-5941-2390), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Muğla, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Kenan AKBAŞ, e-mail: kenanakbas@mu.edu.tr

Makale 10-12 Mayıs 2018 tarihinde Konya'da düzenlenen 1. Uluslararası Bitki Biyolojisi Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 21.03.2019
Kabul tarihi / Accepted: 17.05.2019

GİRİŞ

Ülkemiz jeolojik yapısı, toprak şekilleri, Akdeniz, İran-Turan ve Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölgelerine sahip olması ve coğrafi konumundan dolayı oldukça yüksek bitki çeşitliliğine sahiptir (Çırpıcı, 1987).

Türkiye Florasında bitkilerin yayılış alanlarının kolayca belirlenebilmesi amacıyla Türkiye için özgün bir kareleme sistemi geliştirilmiştir. Buradaki esas her iki enlem ve boylam derecesi arasında bir kare oluşturmaktır. Buna göre Türkiye kuzeyden başlamak üzere güneye doğru A, B ve C şeklinde 3, batıdan başlamak üzere doğuya doğru ise 1, 2, 3, 4 şeklinde 10 kareye bölünerek toplam 30 kare oluşturulmuştur. İki enlem derecesi arasındaki uzaklık 220 km, iki boylam derecesi ise 175 km kadardır. Bir karenin alanı ise yaklaşık olarak 38.500 km²'dir (Erik, 1995). Oldukça geniş bir alanı kapsayan herhangi bir kare için yeni bitki türlerinin saptanabilmesi, Türkiye florasında bulunan bitki türlerinin yayılış alanları hakkında bilgi edinebilmek bakımından önemli bir bulgudur (Akaydın ve Erik, 1996).

Yeni C2 kare kayıtları 2010-2015 yılları arasında yapılan "Floristic properties and life forms of *Liquidambar orientalis* forests naturally distributed in Muğla (Turkey) province" (Akbaş ve Varol, 2015), "Bozburun (Marmaris-Muğla) Yarımadası'nın Fitososyolojik Yönden Araştırılması" (Akbaş, 2017) ve "Bencik dağı (Yatağan-Muğla) Florası" isimli floristik araştırmalardan (Aktaş Aytepe ve Varol, 2007) toplanan bitki örneklerinin değerlendirilmesi sonucu ortaya konmuştur. Çalışma sahaları Davis'in kareleme sisteme göre C2 karesinde bulunmaktadır (Donner, 1990).

MATERYAL VE YÖNTEM

Toplanan bitki örneklerinin tayininde "Flora of Turkey and the East Aegean Islands" (Davis 1965-1988; Güner ve ark., 2000) isimli kaynaklardan faydalanılmıştır. Çalışmalar sonucunda belirlenen taksonların C2 karesi için

yeni olup olmadıkları, araştırma sahasına yakın diğer bölgelerde gerçekleştirilmiş diğer araştırmalar ve yeni kayıt araştırmalarının taranmasıyla ortaya konmuştur (Varol ve Kaya, 2002; Yıldırım, 1997;1999;2005; Yıldırım ve Akan, 1995). Belirlenen bitki taksonlarının adları "Türkiye Damarlı Bitki Listesi'ne" göre yeniden revize edilmiştir (Güner ve ark., 2012). Çalışma neticesinde toplanmış bitki numuneleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Herbaryumu'nda saklanmaktadır.

Kısaltmalar;

Akd. Ele.: Akdeniz Elementi

Avr.-Sib. Ele.: Avrupa-Sibirya Elementi

H.A.: Hediye AKTAŞ

İr.-Tur. Ele.: İran-Turan Elementi

K.A.: Kenan AKBAŞ

BULGULAR VE TARTIŞMA

SPERMATOPHYTA

Paeoniaceae

Paeonia mascula (L.) Miller subsp. *mascula*

Muğla; Marmaris, İçmeler-Bayır yolu üzeri, Palamut tepe, *Pinus brutia* altları, 830 m, 31.05.2015, K.A. 878

Brassicaceae

Capsella rubella Reut.

Muğla; Köyceğiz - Toparlar mevki, *Liquidambar orientalis* ormanı, 10-15 m, 30.04.11, K.A. 391, Akd. Ele.

Molluginaceae

Glinus lotoides L.

Muğla; Ula - Kızılyaka mevki, *Liquidambar orientalis* ormanı, 97-102 m, 18.09.11, K.A. 492.

Fabaceae

Lathyrus sphaericus Retz.

Muğla; Marmaris, İçmeler-Hisarönü yol ayrımından Hisarönüne doğru, Kuruandız mevki, *Pinus brutia* altları, 435 m, 20.05.2015, K.A. 859, Akd. Ele.

Lotus conimbricensis Brot.

Muğla; Marmaris, Selimiye, Kamelya adası karşısı, Garig vejetasyonu, 270 m, 22.04.2015, K.A. 795, Akd. ele.

Vicia cretica Boiss. & Heldr.

Muğla; Marmaris, Selimiye, Kamelya adası karşısı, Garig vejetasyonu, 266 m, 22.04.2015, K.A. 787.

Vicia parviflora Cav.

Muğla; Marmaris, Selimiye, Kamelya adası karşısı, Garig vejetasyonu, 270 m, 22.04.2015, K.A. 798-a, Akd. Ele.

Melilotus elegans Salzm.

Muğla; Marmaris, Bayır-Söğüt arası, Makilik tepeler, 275 m, 06.04.2014, K.A. 702-a, Akd. Ele.

Trifolium repens L. var. *giganteum* Lag.-Foss.

Muğla; Ula - Kızılyaka mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 97-102 m, 05.08.11, K.A. 421; Muğla; Fethiye - Yanıklar mevkii, *L. orientalis* ormanı, 30.04.11, K.A. 336

Rosaceae

Geum urbanum L.

Muğla; Muğla - Marmaris yolu üzeri, Marmaris'e 13 km kala, Çetibeli mevkii, Çamlı Köyü, *Liquidambar orientalis* ormanı, 29-35 m, 07.05.11, K.A. 409, Avr.-Sib. Ele.

Callitrichaceae

Callitriche truncata Guss. subsp. *truncata*

Muğla; Köyceğiz - Toparlar mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 10-15 m, 25.02.12 K.A. 602; Muğla; Fethiye - Yanıklar mevkii, *L. orientalis* ormanı, 7-16 m, 25.02.12, K.A. 596.

Apiaceae

Tordylium officinale L.

Muğla; Yatağan, Bencik Dağı, Yolaktaş tepesine giderken tarla içleri, 500 m, 08.05.2010, H.A. 1618.

Compositae

Filago pygmaea L.

Muğla; Marmaris, Selimiye, Kamelya adası karşısı, Garig vejetasyonu, 270 m, 22.04.2015, K.A. 797, Akd. Ele.

Carduus pycnocephalus L. subsp. *arabicus* (Jacq. ex Murray) Nyman

Muğla; İnce, Günlüklü Caddesi, *Liquidambar orientalis* ormanı, 5-10 m, 22.10.11 K.A. 529, Akd. Ele.

Taraxacum stevenii (Spreng.) DC.

Muğla; Muğla-Marmaris yolu üzeri, Marmaris'e 13 km kala, Çetibeli mevkii, Çamlı Köyü, *Liquidambar orientalis* ormanı, 29-35 m, 05.03.11, K.A. 160, İr.-Tur. Ele.

Taraxacum scaturiginosum G. Hagl.

Muğla; Ula - Kızılyaka mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 97-102 m, 13.02.11, K.A. 115

Primulaceae

Cyclamen coum Mill. subsp. *coum*

Muğla; Marmaris - Datça yolu üzeri, Değirmenyanı mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 16-25 m, 12.02.11, K.A. 111.

Boraginaceae

Myosotis sicula Guss.

Muğla; Ula - Kızılyaka mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 97-102 m, 26.03.11, K.A. 221, 316; Muğla; Köyceğiz - Toparlar mevkii, *L. orientalis* ormanı, 10-15 m, 30.04.11, K.A. 379

Cyperaceae

Carex riparia Curtis subsp. *riparia*

Muğla; Muğla - Marmaris yolu üzeri, Marmaris'e 13 km kala, Çetibeli mevkii, Çamlı Köyü, *Liquidambar orientalis* ormanı, 29-35 m, 10.03.12, K.A. 612, Avr.-Sib. Ele.

Poaceae

Henrardia persica (Boiss.) C.E. Hubbard var. *persica*

Muğla; Köyceğiz - Toparlar mevkii, *Liquidambar orientalis* ormanı, 10-15 m, 22.10.11, K.A. 526, İr.-Tur. Ele.

Oryzopsis miliacea (L.) Asch. & Schweinf. subsp. *miliacea*

Muğla; İnce, Günlüklü Caddesi, *Liquidambar orientalis* ormanı, 5-10 m, 22.10.11, K.A. 531, Akd. Ele.

Listedeki taksonların Türkiye Florasındaki dağılımları Tablo 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Taksonların karelere ve şehirlere dayalı dağılımları

Taksonlar	Türkiye Florasındaki Karelere Dayalı Dağılımı	Türkiye Florasındaki Şehirlere / Bölgelere Dayalı Dağılımları
<i>Paeonia mascula</i> (L.) Miller subsp. <i>mascula</i>	C3, C6, C9	Antalya, Adana, Hatay, Bitlis
<i>Capsella rubella</i> Reut.	A1, A2, B1	Çanakkale, İstanbul, İzmir
<i>Glinus lotoides</i> L.	A1	Çanakkale
<i>Lathyrus sphaericus</i> Retz.	A1, A2, A6, A8, B2, B4, B9, C1, C6	Çanakkale, Tekirdağ, İstanbul, Samsun, Artvin, Uşak, Ankara, Bitlis, İzmir, Hatay
<i>Lotus conimbricensis</i> Brot.	A1, A2, A5, B1	Çanakkale, İstanbul, Kocaeli, Sinop, İzmir
<i>Vicia cretica</i> Boiss. & Heldr.	C1	Muğla
<i>Vicia parviflora</i> Cav.	A1, A2, B1, C1, C3	Çanakkale, Bursa, İstanbul, İzmir, Muğla, Antalya
<i>Melilotus elegans</i> Salzm.	C3, C5, C6	Antalya, İçel, Gaziantep
<i>Trifolium repens</i> L. var. <i>giganteum</i> Lag.-Foss.	A2, C5	İstanbul, Kocaeli, İçel
<i>Geum urbanum</i> L.	A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, B1, B2, B4, B5, B7, B9, C3, C5, C6, C8, C10	Edirne, İstanbul, Bolu, Samsun, Amasya, Gümüşhane, Kars, Balıkesir, Kütahya, Ankara, Aksaray, Tunceli, Bitlis, Isparta, İçel, Kahramanmaraş, Mardin, Hakkari
<i>Callitriche truncata</i> Guss. subsp. <i>truncata</i>	B1, C1	İzmir, Aydın
<i>Tordylium officinale</i> L.	A1	Çanakkale
<i>Filago pygmaea</i> L.	A2, B1, C6	İstanbul, Bursa, Çanakkale, İzmir, Hatay
<i>Carduus pycnocephalus</i> L. subsp. <i>arabicus</i> (Jacq. ex Murray) Nyman	A1, B1, C1, C3	Çanakkale, Balıkesir, İzmir, Antalya
<i>Taraxacum stevenii</i> (Spreng.) DC.	A7, A8, A9, B5, B7, B8, B9, B10, C5, C6, C9, C10	Giresun, Rize, Erzurum, Iğdır, Aksaray, Niğde, Erzincan, Bitlis, Ardahan, Kahramanmaraş, Hakkari
<i>Taraxacum scaturiginosum</i> G. Hagl.	A1, A2, A5, A7, B6, B9, C9	Çanakkale, İstanbul, Kocaeli, Amasya, Gümüşhane, Trabzon, Kahramanmaraş, Van, Siirt
<i>Cyclamen coum</i> Mill. subsp. <i>coum</i>	A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, B2, C1, C3, C6	Bursa, İstanbul, Bolu, Kastamonu, Amasya, Ordu, Trabzon, Muğla, Antalya, Osmaniye, Hatay
<i>Myosotis sicula</i> Guss.	A1, A4, A5, A8, A9, B3, B6, B7, B8, C3, C5, C10	Kırklareli, İstanbul, Ankara, Çorum, Rize, Kars, Eskişehir, Sivas, Elazığ, Bingöl, Antalya, Niğde, Hakkari
<i>Carex riparia</i> Curtis subsp. <i>riparia</i>	A1, A2, A3, A4, A6, A8, B1, B2, C3, C5, C6, C10	Tekirdağ, İstanbul, Sakarya, Ankara, Samsun, Sivas, Erzurum, İzmir, Denizli, Eskişehir, Isparta, İçel, Van
<i>Henrardia persica</i> (Boiss.) C.E. Hubbard var. <i>persica</i>	B3, B4, B5, B6, B7, B9, B10	Eskişehir, Ankara, Niğde, Kayseri, Sivas, Erzincan, Elazığ, Van, Iğdır
<i>Oryzopsis miliacea</i> (L.) Asch. & Schweinf. subsp. <i>miliaceae</i>	B1, C1, C3, C4, C5	Çanakkale, Muğla, Antalya, İçel, Adana, Hatay

SONUÇ

Bu çalışmada 21 takson, Türkiye florasındaki C2 karesi için yeni kayıt olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu türlerin şimdiye kadar bilinen coğrafik dağılımları dışında yeni yayılış alanları da belirlenmiş olmaktadır. Bu çalışma aynı zamanda Türkiye florasının zenginliğini belirlemek amacıyla yapılan floristik çalışmaların ne kadar gerekli olduğunu da ortaya koymaktadır.

Belirlenen taksonlardan *Glinus lotoides* L. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı'na göre "Endemik Olmayan Nadir Bitkiler" arasında değerlendirilmekte ve DD (Veri Yetersiz) tehlike

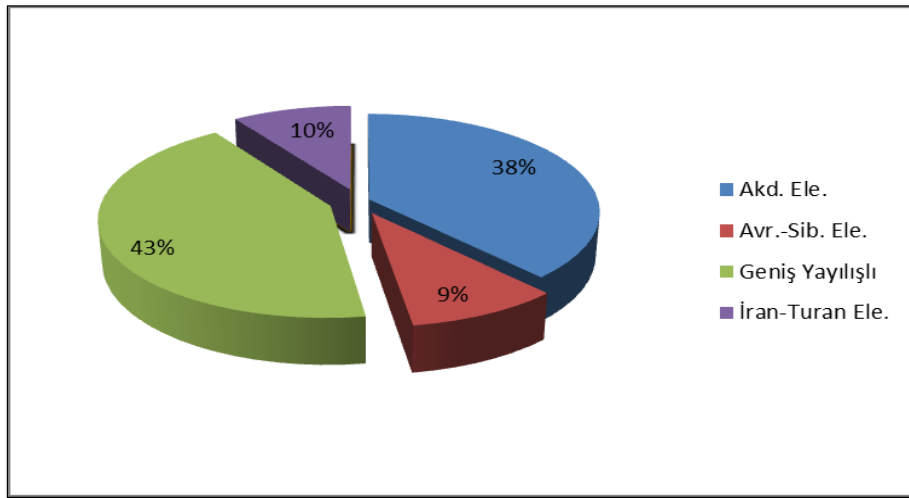
kategorisi içerisinde yer almaktadır. Yapmış olduğumuz bu çalışma ile yayılışı hakkında henüz yeterince bilgi sahibi olunamayan bu bitki türüyle ilgili bilgiler daha da genişletilmiştir (Şekil 1).

Tespit edilen taksonların tamamı *Spermatophyta*'ya aittir. Bitki taksonlarının % 38'i Akdeniz elementi, % 9'u Avrupa-Sibirya elementleri, % 10'u İran-Turan elementi ve % 43'ü geniş yayılışa sahiptir (Şekil 2).

Yapmış olduğumuz bu araştırma neticesinde C2 karesi yeni kare kayıtları belirlenmiş olup, bitki taksonlarının dağılım alanlarının son halleri ortaya konmuştur.



Şekil 1. *Glinus lotoides* L.



Şekil 2. Bitki taksonlarının fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı

KAYNAKLAR

- Akaydın G, Erik, S, 1996. A4 Karesi (Ankara) İçin Yeni Floristik Kayıtlar. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 12: 211-213.
- Akbaş K, 2017. Bozburun (Marmaris-Muğla) Yarımadası'nın Fitososyolojik Yönden Araştırılması. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Muğla, 93 s.

- Akbaş K, Varol Ö, 2015. Floristic properties and life forms of Liquidambar orientalis forests naturally distributed in Muğla (Turkey) province. Biological Diversity and Conservation, 8(3): 159-167.
- Aktaş AYTEPE H, Varol Ö, 2007. Bencik Dağı (Yatağan-Muğla) Florası. Ekoloji, 16(63): 41-61.
- Çırpıcı A, 1987. Türkiye'nin Florası ve Vejetasyonu Üzerine Çalışmalar. Doğa Türk Bot. Dergisi, 11(2):217-232.

- Davis PH, 1965–1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 1 - 9, University Press. Edinburgh, UK.
- Donner J, 1990. Distribution Maps to P.H. Davis Flora of Turkey 1-10. Linzer biol. Beitr., 1-135, Linz.
- Erik S, 1995. Türkiye Florasındaki Bazı Kareler için Yeni Kayıtlar. H.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Seri A, 25-32.
- 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.
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC, 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 11, Edinburg Univ. Press, Edinburg.
- Varol Ö, Kaya E, 2002. C1 ve C2 Karelerinden yeni floristik kayıtlar. Ot Sistemik Botanik, 9, (2): 69-79.
- Yıldırım Ş, Akan H, 1995. New floristic records for the various squares in the flora of Turkey. Ot Sistemik Botanik Dergisi, 2(1): 125-131.
- Yıldırım Ş, 1997. The chorology of the Turkish species of Apiaceae family. Ot Sistemik Botanik Dergisi, 4(2): 105-128.
- Yıldırım Ş, 1999. The chorology of the Turkish species of Asteraceae family. Ot Sistemik Botanik Dergisi, 6(2): 75-123.
- Yıldırım Ş, 2005. The chorology of the Turkish species of Fabaceae (Leguminosae) family. Ot Sistemik Botanik Dergisi, 12(1): 117-170.

Krom'un *Deinococcus radiodurans* ve Rekombinantlarına Etkisi

Elif ÖZBEY¹ Dilek ASMA^{1*}

ÖZET: Ağır metaller düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile canlı organizmalar için toksik etkiye sahip olabilirler. Canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan krom, genellikle Cr (III) formunda bulunmaktadır. Cr (VI) ise endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda ciddi çevre problemlerine neden olan ağır metallerin ve ksenobiyotiklerin detoksifikasyonu ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle bu maddeleri daha zararsız bileşiklere çevirmek için gerekli olan genetik bilgiye sahip bakteri türlerinin alternatif kullanım alanı bulabileceği anlaşılmıştır. Bu amaçla çalışmamızda, yabanıl *Deinococcus radiodurans* ile *Vitreoscilla* hemoglobin (*vgb*) geni klonlanmış rekombinantı ve kontrol olarak da *vgb*⁻ rekombinant suşu kullanılmıştır. Bu sayede *D. radiodurans* ve rekombinantlarının üreme potansiyelleri üzerine Cr'un etkisi araştırılarak bakterilerin metal uygulaması öncesi ve sonrası morfolojik değişimleri SEM fotoğrafları ile saptanmıştır. Bunlara ek olarak bakteriye daha fazla oksijenli ortam sağlayan *vgb* geninin, bakterinin üreme yeteneğine yapacağı katkı araştırılmıştır. Çalışmamızın sonunda, bakterilerin üreme potansiyelleri üzerinde *vgb* geninin bakteriye daha fazla oksijenli ortam yaratıp daha fazla üremesini sağlayarak meydana getirdiği olumlu etkiler gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Deinococcus radiodurans*, krom (Cr), *Vitreoscilla* hemoglobin.

The Effect of Chrome on *Deinococcus radiodurans* and Recombinants

ABSTRACT: Heavy metals can have toxic effects on living organisms even in low concentrations. Having an important place in the living metabolism, the chromium is generally in Cr (III) form. As per the Cr (VI), it emerges as a result of industrial activities. In recent years, intensive research studies have been conducted about heavy metals causing serious environmental problems and detoxification of xenobiotics. It is appeared that the bacteria species, which are equipped with genetic information necessary for breaking down particularly these substances into less harmful compounds, can be an alternative area of use. In our study, we used cloned recombinant *Vitreoscilla* hemoglobin (*vgb*) gene with wild *Deinococcus radiodurans* and *vgb*⁻ recombinant strain as control. By this means, the effect of Cr on the reproductive potential of *D. radiodurans* and its recombinants were examined. The morphological changes of the bacteria before and after the metal application were detected through SEM photos. In addition to these, the contribution of *vgb* gene, which provides a more aerobic (oxygenated) environment for the bacteria, was examined. As the conclusion of our study, positive effects of *vgb* genes on the reproductive potentials of the bacteria were observed, which ensured a higher reproduction rate through providing a more oxygenated environment for the bacteria.

Keywords: *Deinococcus radiodurans*, chromium (Cr), *Vitreoscilla* hemoglobin.

¹ Elif ÖZBEY (Orcid ID: 0000-0001-7215-1922), Dilek ASMA (Orcid ID: 0000-0002-3866-3016), İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Dilek ASMA, e-mail: dilekasma@inonu.edu.tr

* Bu çalışma Elif ÖZBEY'in Doktora tezinin bir bölümüdür. Makalenin bir bölümü 23-27 Haziran 2014 tarihinde Eskişehir'de düzenlenen 22.Ulusal Biyoloji Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Sucul ekosistemler için en büyük tehlike endüstriyel atık sularındaki ağır metal kirliliğidir. Endüstriyel aktivitelerinin artması çevredeki ağır metallerin de hızla artışına yol açmaktadır. Ağır metaller çevreye, hayvanlara, insanlara ve mikroorganizmalara ciddi toksik etkilerde bulunmaktadır. Metaller diğer toksik kirleticilerden farklı olarak biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve canlı dokular içerisinde birikebilir ve sonuç olarak da besin zincirinde yoğun olarak bulunabilirler. Metallerin toksik etkileri, her metalin özelliğine göre değişmektedir. Metallerin oksidasyon basamağı ve bileşik durumları da toksik etkilerini değiştirmektedir. Örneğin Cr^{6+} bileşiklerinin Cr^{3+} den daha toksik olduğu bilinmektedir. Birçok metal canlılar için esansiyel olmalarına rağmen, vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, bakır, molibden ve çinko gibi bazıları da, çeşitli fonksiyonlar için gerekli eser elementlerdir. Bu metallerin yetersiz olduklarında olduğu gibi, fazla miktarlarda alındıklarında da homeostazı bozarak zararlı etki yapmaktadır (Bruins ve ark., 2000; Ceribasi ve Yetis, 2001).

Metaller, mikroorganizmaların hücre membranını ve sitoplazmasını olumsuz yönde etkileyerek, metabolizmada sorunlara neden olurlar. Transkripsiyon ve translasyonun inhibisyonu, DNA'nın ve hücre zarının bozulması, hücre bölünmesinin durması ve protein denatürasyonu gibi metabolik bozulmalara neden olurlar (Nies, 1999; Bruins ve ark., 2000) Atık sularındaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ancak bu yöntemler, reaktif ihtiyacının fazlalığı ve toksik çamur üretimi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, ağır metallerin gideriminde bakteri, fungus ve alg gibi yeni çevre dostu ve ekonomik biyomateryaller üzerinde odaklanılmıştır

(Kahraman ve ark., 2005; Bozanta ve Ökmen, 2011).

Mikroorganizmalar, farklı yollarla maruz kaldıkları bu ağır metallerin toksik etkilerinden korunmak için bazı savunma mekanizmaları geliştirmişlerdir. Bu savunma mekanizmaları arasında; pozitif yüklü ağır metallerin negatif yüklü hücre zarına bağlanması, bu metallerin hücre dışı polimerik maddelere bağlanması, hücre içinde indirgeme, moleküler pompa, hücre içinde biriktirme, sitoplazmada metalotiyonein proteinleri ile bağlanması, sitoplazmada metal tuzları olarak çöktürülmesi yer almaktadır (Bozanta ve Ökmen, 2011). Ağır metallerden birincil olarak bakteri ve fungus gibi mikroorganizmalar etkilenmektedirler. Bu nedenle mikroorganizmaların bu kirleticilerle baş edebilecekleri sistemlerin geliştirilmesi konusunda çalışmalar çok fazla önem kazanmıştır. Ayrıca moleküler teknikler kullanılarak bu toksik etkinliği olan maddeleri daha zararsız bileşiklere dönüştürmek için gerekli olan genlere sahip bakteri türlerinin alternatif kullanım alanı bulabileceği saptanmıştır (Chung ve ark., 2001, Stark ve ark., 2011).

Ağır metaller kavramı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g cm^{-3} değerinden daha büyük olan ve moleküler ağırlıkları 63.5 ve 200.6 g olan metaller için kullanılır. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal yer almaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2009). Krom çok farklı formlarda bulunmasına rağmen, üç değerlikli Cr (III) ve altı değerlikli Cr (VI) türleri en yaygın ve kararlı formlarıdır. Krom, çevrede doğal olarak trivalan (+3) formuyla Cr_2O_3 şeklinde bulunmaktadır (Muter ve ark., 2001). Krom pek çok canlı organizmada yağ ve karbonhidrat metabolizması için gerekli olan elementlerden biridir. Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişmektedir. Cr^{6+} çoğu organizmalar için

oldukça toksikken Cr^{3+} 'un toksisitesi maruz kalma potansiyeline bağlı olarak değişmektedir. (Wong ve Trevors, 1988; Katz ve Salem, 1993). Cr^{6+} 'un toksik etkisi Cr^{3+} 'un yaklaşık yüz katı fazladır (Şanlı, 2002). Cr (III) yeraltı suyunda çok az çözünmesi, toprak tarafından kuvvetlice tutulması ve çözünürlüğünün yok denecek kadar az olması çevrede yaratacağı toksik etkiyi de azaltmaktadır. Krom (III) proteinler ve özellikle nükleik asitlerle etkileşime girerek DNA kararlı yapısını bozmakta ve erime sıcaklığını düşürmektedir. Krom klorür ($CrCl_3$) ile yapılan çalışmalarda, nükleik asit sentezinde gecikmelere bağlı nükleik asit içeriğinde azalmalar saptanmıştır. Krom klorürdeki Cr (III), DNA'daki negatif yüklü fosfat gruplarına bağlanarak, bazlar arasındaki zayıf H bağlarının kopmasına neden olmaktadır (Cervantes ve ark., 2001; Mohan ve Pittman 2006). Krom toksisitesi Cr^{6+} 'nın daha düşük oksidasyon kademelerine indirgenmesi ile ilişkilidir. Kromun DNA üzerindeki hasarı özellikle gen üzerinde toksik etki göstermesidir. Cr^{3+} enzimlerin karboksil ve sülfidril grupları ile reaksiyona girerek yapı ve aktivitelerinde değişikliklere neden olabilmektedir (Levis ve Bianchi, 1982). DNA polimeraz ve diğer enzimlerin aktivitelerinin modifikasyonu sonucunda magnezyum iyonları ile Cr^{3+} yer değiştirebilir (Snow, 1994; Carlos ve ark., 2001).

Ağır metaller, tarımda verimi artırmak için kullanılan pestisit ve gübrelerin kullanımı, fosil yakıt kullanımı ve endüstriyel aktiviteler gibi çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler (Alloway, 1995). Günümüzde ağır metallerin en önemli kaynağını endüstriyel aktiviteler oluşturmaktadır. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında maden endüstrisi, metal endüstrisi, sanayi tesisleri atık suları, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Ağır metal içeren endüstriyel atık sular, biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için ve en önemlisi de biyoremediasyondan sorumlu olan mikroorganizmalara toksik etkili inorganik karakterli sulardır (Türkman ve ark., 2001).

D. radiodurans ise bu toksik inorganik karakterli atık sularda etkin bir şekilde kullanılan bakterilerden biridir. *D. radiodurans*, yüksek seviyede iyonize radyasyon ve UV radyasyon, kuraklık ve DNA'ya zarar veren kimyasallar gibi birçok ajan ve koşula olan direnciyle iyi bilinen poliekstremofil bir bakteridir. Aynı zamanda çeşitli ağır metalleri ve radyoaktif metalleri yıkabilme özelliğine de sahiptir. *D. radiodurans* aerobik, kırmızı pigmentli, spor oluşturmeyen, patojenitesi olmayan ikili ya da dörtlü hücre kümeleri şeklinde bulunan Gram (+) bir bakteridir. Ortalama bir hücre çapı $1\mu m$ ($0.5-3.5\mu m$) kadardır (Murray, 1986). $32^\circ C$ 'de optimum üreyen mezofil bir bakteridir. Bakterinin jenerasyon süresi yaklaşık olarak 100-110 dakika olduğu için kolonilerin yeteri kadar gelişmesi 3 gün sürmektedir. *D. radiodurans*, ilk kez Anderson ve arkadaşları tarafından Oregon'da gama ışınları uygulanmış konserve etten izole edilmiştir (Anderson ve ark., 1956). *D. radiodurans* Gram (+) olmasına rağmen hücre örtüsünün çok tabakalı yapısı (Lancy ve Murray, 1978; Thornley, 1965) ve lipid kompozisyonundan (Knivett, 1965; Work, 1964) dolayı Gram (-)'leri anımsatmaktadır. *D. radiodurans*'ın hücre örtüsü, kalınlığı 150 nm'dir. İç membran üzerinde peptidoglikan içeren holey tabaka, bölmeli tabaka ve hegzagonal paketlenmiş alt birimlerden oluşan S-layer gibi (Lancy ve Murray, 1978; Work ve Griffiths, 1968) çok sayıda tabakalara sahiptir.

D. radiodurans, özellikle iyonize radyasyon ve UV radyasyon gibi DNA'ya zarar veren ajanların öldürücü etkilerini ve dolayısıyla oksidatif stresi tolere edebilme yeteneğine

sahiptir (Battista, 1997). *D. radiodurans*, iyonize radyasyon ve kuraklığın neden olduğu çift zincir kırıkları (DSBs), tek zincir kırıkları (SSBs) ve baz zararı gibi DNA'ya farklı şekillerde zarar veren çeşitli ajanlara karşı direnç göstermektedir. *D. radiodurans*, iyonize radyasyona *E. coli*'den 30 kat ve insandan 1000 kat daha dayanıklıdır. Bu dayanıklılığın sebebi, bakterinin genom başına yaklaşık 200 bazlık çift zincir kırıklarını hiç canlılık kaybı olmaksızın tamir edebilmesinden kaynaklanmaktadır (Battista, 1997; Harsojo ve ark., 1981; Kitayama, 1982; Moseley ve Copland, 1975).

Hemoglobinler, 1986 yılına kadar ökaryotik orjinli proteinler olarak bilinmekteydi. Ancak Dr. Webster ve arkadaşları Gram (-) bir bakteri olan *Vitreoscilla stercoraria*'nın doğal olarak hemoglobin içerdiğini tespit etmişlerdir (Wakabayashi ve ark., 1986). Bu bakteri zorunlu aerob olmasına rağmen doğal yaşam alanı oksijeni düşük ortamlardır ve bu koşullarda yaşamını sürdürebilmek için hemogloblin (*vgb*) genini sentezlemektedir (Woose ve ark., 1984). *V. stercoraria*'dan alınan bakteri hemoglobin geni, hipoksik koşullarda yaşayan bakterilere aktarıldığında bu bakterilerin gelişimi, protein sentezi, metabolit üretimi, strese direncini geliştirmekte ve bakteri için faydalı ürünlerin üretimini arttırmaktadır (Zhang, 2007; Khosla ve Bailey, 1988). Ayrıca zararlı bileşiklerin etkisinin azaltılmasında da önemli etkisinin olması nedeniyle biyoteknolojik uygulamalar için çok büyük önem taşımaktadır (Stark ve ark., 2011).

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan TGY agar (Trypton Glukoz Yeast Extract agar) ve TGY broth (Trypton Glukoz Yeast Extract broth) besiyerleri ile ağır metal uygulamalarında kullanılan CrCl_3 (krom triklorür) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Araştırmada kullanılan besi yerleri ve içerikleri

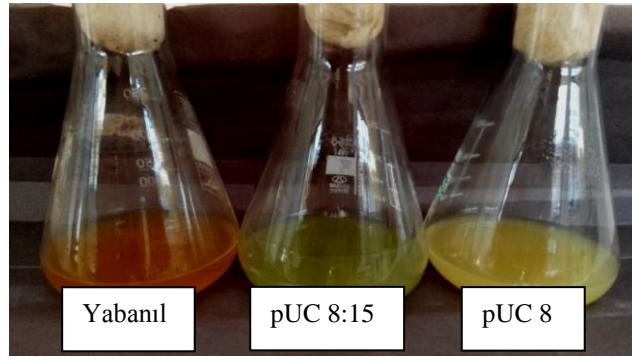
Çalışmamızda *D. radiodurans*'ın büyüme ortamı olarak TGY agar (10 g L⁻¹ Trypton, 5 g L⁻¹ Maya özütü, 1 g L⁻¹ Glikoz, 15 g L⁻¹ agar) ve TGY broth (10 g L⁻¹ Trypton, 5 g L⁻¹ Maya özütü, 1 g L⁻¹ Glikoz) kullanıldı.

Çalışmada kullanılan *Deinococcus radiodurans* ve rekombinantları

Bu çalışmada, oksidatif zarara, genotoksik kimyasallara, iyonize ve UV radyasyonun yüksek seviyelerine ve kurumaya karşı ekstrem olarak direnç gösteren *Deinococcaceae* familyasına ait Gram (+) bir bakteri olan *Deinococcus radiodurans* R1 (ATCC BAA-816), bu bakterinin *vgb* geni klonlanmış rekombinantı ve kontrol olarak da *vgb*⁻ rekombinant suşu kullanılmıştır. *D. radiodurans*'ın iki rekombinantından pUC8 plazmitini taşıyan Dr[pUC8] olarak, aynı plazmitin *vgb* geni taşıyan formu ise Dr[pUC8:15] olarak adlandırılmaktadır.

Bakteri stoklarının hazırlanması

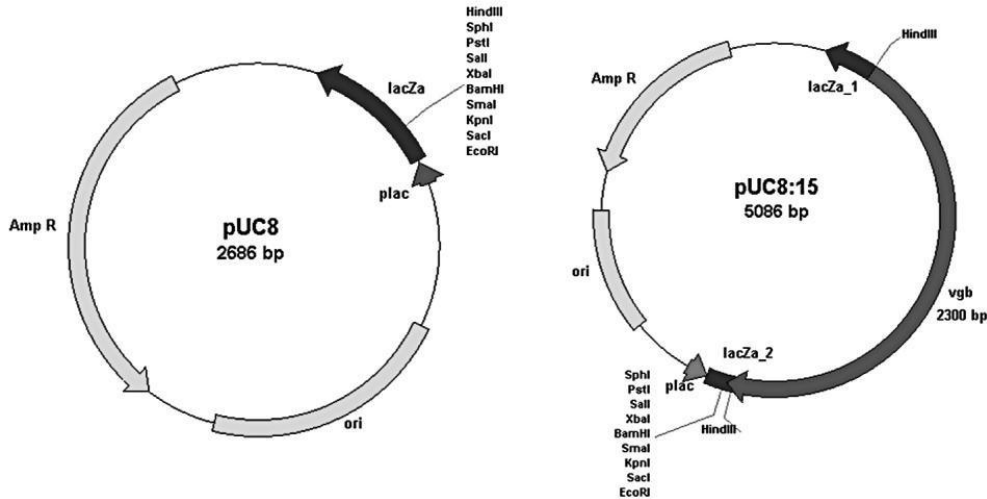
Bu çalışmada kullanılan bakterilerin uzun süreli stokları %20 gliserol (v/v) içeren TGY sıvı besiyerinde hazırlanarak -20°C'de muhafaza edildi. Ancak her çalışmada kullanılan *D. radiodurans* ve rekombinantları TGY agar içeren petrielerde üretilmiş ve +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Buzdolabında saklanan bakterilerden steril şartlar altında öze ile alınarak 20 ml TGY broth içeren 100 ml'lik erlenlere ekimi yapılmıştır. Yabani ve rekombinant bakteriler 32°C'de ve 150 rpm'de çalkalamalı olarak üretilmiştir. Üretilen bu stok kültürler bir gece inkübasyonun sonunda alınarak 20 ml TGY broth besiyeri içeren erlenlere 1ml olacak şekilde ekimleri yapılmıştır. Daha sonra bu kültürler deneyin sonraki aşamalarında amaca uygun olarak kullanılmıştır.

Şekil 1. *D. radiodurans* ve rekombinantları

vgb klonları

Bu çalışmada kullanılan *D. radiodurans*'ın Dr[pUC8] ve Dr[pUC8:15] rekombinantları İnönü Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Hikmet

Geçkil'den temin edilmiştir. pUC8 plazmiti 2.7 kb büyüklüğünde olup işlevsel bir lacZ geni taşımaktadır. pUC8:15 plazmiti ise, 5 kb büyüklüğündedir ve multi klonlama bölgesine 2.3 kb uzunluğundaki *vgb* geni yerleştirilmiştir.



Şekil 2. pUC8 ve pUC8:15 plazmitlerinin fiziki haritası (Kurt ve ark., 2009)

Bakterilere ağır metal (Cr) uygulaması

D. radiodurans ve rekombinantlarının Cr varlığındaki üreme potansiyellerini saptamak amacıyla her üç bakteri için TGY sıvı besiyerleri ve Cr uygulaması için de 5000 ppm'lik Cr stoğu hazırlanmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda Cr için doz aralığımız 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm ve 2000 ppm olarak kararlaştırılmıştır. Hazırlanan besiyerlerine belirlenen dozu sağlamak amacıyla belli miktarlarda Cr eklenmiş (100 µl, 200 µl, 400 µl, 600 µl ve 800 µl) ve stok kültürlerden bakteri ekimleri yapılarak 0. saatten itibaren 1., 2., 3., 4., 5., 6., 12. ve 24. saatlerde spektrofotometrede

600 nm dalga boyunda absorbanları ölçülerek, üreme potansiyelleri saptanmıştır.

Bakterilerin metal uygulaması öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

D. radiodurans ve rekombinantları, ağır metal uygulaması öncesi ve sonrası bakterilerin hücresel yapılarındaki değişimleri saptamak amacıyla İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı, bünyesinde bulunan Leo Evo 40 marka Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılmıştır. Bir lam üzerine yayılıp kurutulularak hazırlanan preparatların üzeri altın-paladyum ile kaplanarak SEM' de incelenmiştir.

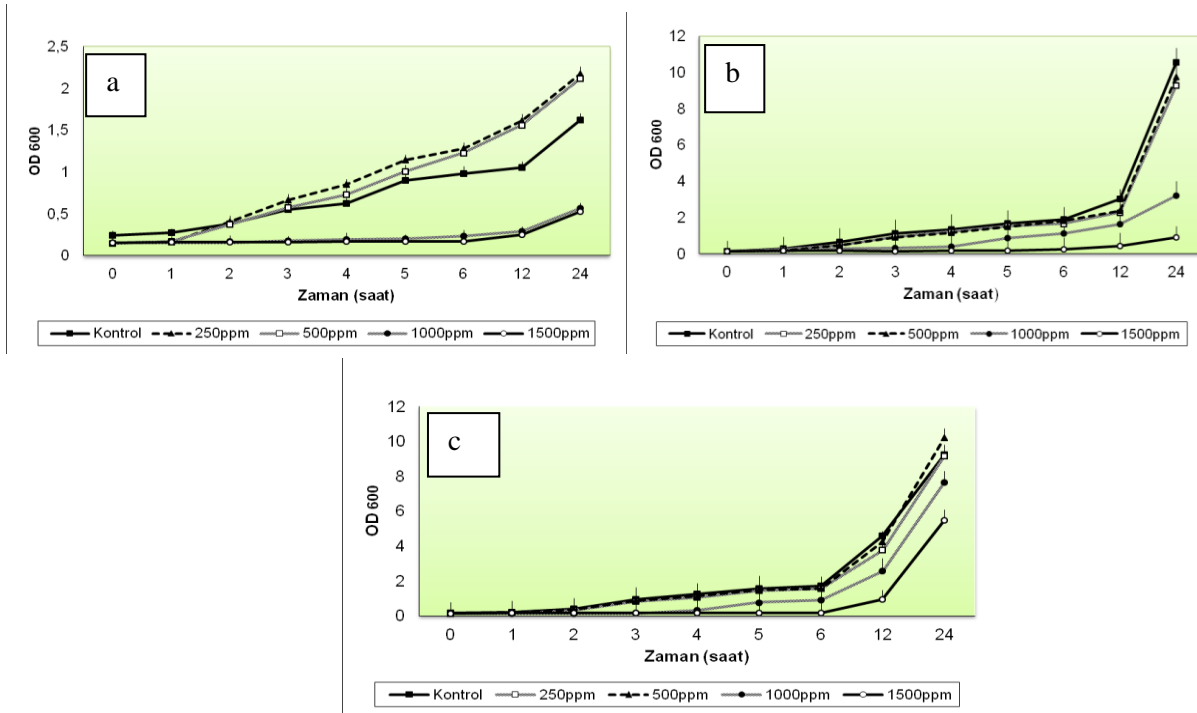
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bakterilerin Cr (III) varlığındaki üreme potansiyelleri

D. radiodurans (yabanıl) ve *vgb*⁺, *vgb*⁻ rekombinantlarının besi ortamına farklı dozlarda eklenen Cr varlığındaki üreme yoğunlukları Şekil 3'de verilmiştir. Buna göre *D. radiodurans* (yabanıl)'ın 250 ve 500 ppm gibi daha düşük Cr uygulamasının yapıldığı örneklerde kontrol grupları da dahil daha iyi bir üreme potansiyeli sergilediği gözlenmiştir. 1000 ve 1500 ppm'lik Cr uygulamasının yapıldığı örnekler ise benzer üreme eğrilerine sahip olup diğer gruplardan daha düşük bir üreme potansiyeline sahiptirler.

D. radiodurans (*vgb*) rekombinantı, besi ortamına farklı dozlarda eklenen Cr varlığında kontrol grubuna yakın üreme göstermiştir. Doz artışına paralel olarak bakteri üremelerinde de bir gerileme tespit edilmiştir. En düşük üreme potansiyeli 1500 ppm'lik Cr uygulanan örneklerde görülmüştür.

D. radiodurans (*pUC8*), uygulanan Cr dozuna bağlı olarak kontrol grubuyla benzer üreme yoğunluğuna sahiptir. En iyi ürettiği doz 250 ppm ve Cr'un toksisitesinden en çok etkilendiği doz ise 1500 ppm'dir.



Şekil 3. *D. radiodurans* ve rekombinantlarının Cr varlığında üreme potansiyelleri a) *D. radiodurans* (yabanıl), b) *D. radiodurans* (*vgb*) rekombinantı: Dr[pUC8:15], c) *D. radiodurans* (*pUC8*) rekombinantı: Dr[pUC8]

VHb/*vgb* sistemi, ortam oksijenini tamponlayarak, besiyerindeki yaşlı hücrelerin daha iyi bir solunum, büyüme ve çoğalma yeteneği sağlamasında önemli bir avantaj sağlamaktadır (Qazi ve ark., 1993). Bakterinin bu avantajı kullanabilmesi onun herhangi bir stres faktörüne karşı adaptasyonunda önemli rol oynamaktadır. Çünkü *vgb* geninin ifade edildiği bakterilerin üreme hızlarında bir artış olduğu

saptanmıştır (Liu ve ark.,1995). Bakterilerin bilinen jenerasyon sürelerini kıyasladığımızda (110 dk /20 dk) ortalama 5.5 katlık bir fark bulunmaktadır. Biz de yaptığımız çalışmada 24 saatlik *vgb*⁻ ve *vgb*⁺ suşlarının yabanıl suş ile karşılaştırdığımızda üreme hızının yaklaşık 5.46 kat daha yüksek olduğunu saptadık.

Cr³⁺ uyguladığımız yabanıl ve rekombinant bakteriler uygulama dozuna bağlı

olarak metalin toksisitesinden etkilenmiş fakat bu durum bakterilerin normal üreme potansiyellerini çok değiştirmemiştir. Çünkü Cr^{3+} ; Cd, Pb ve As gibi diğer toksik metallere nazaran daha az toksik bir metaldir (Duffus, 1980; Mertz, 1987) ve bu yüzden de hem yabancı hem de rekombinant bakteriler, bu metalin toksisitesinden oldukça az etkilenecek normal üreme döngülerine devam etmişlerdir.

Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişmektedir; Cr^{6+} çoğu organizmalar için oldukça toksikken Cr^{3+} 'un toksisitesi maruz kalma potansiyeline bağlı olarak değişmektedir (Wong ve Trevors, 1988; Katz ve Salem, 1993). Örneğin, Brady ve arkadaşları (1994) *Scenedesmus* ve *Selenastrum* alg kolonisi büyümesinin, 100 ppm Cr (III)'den etkilenmediğini ancak 100 ppm Cr^{6+} 'da büyümenin gerçekleşmediğini kaydetmişlerdir. Bu mekanizma alglerin kroma karşı farklı hassasiyetleri olduğunu açığa çıkarmaktadır. *Euglena gracilis*'te Cr^{6+} varlığında lag safhası uzamış, Cr (III) varlığında büyüme hızı azalmıştır (Brochiero ve ark., 1984). Krom tarafından *Chlorella* (Wong ve Trevors, 1988) ve *Scenedesmus*'da (Corradi ve ark., 1995) fotosentezin engellendiği kaydedilmiştir (Carlos ve ark., 2001).

Chlorella vulgaris, gelişmesi 45-100 ppm Cr^{3+} veya Cr^{6+} 'dan etkilenmezken, 15ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda *Scenedesmus acutus*'da hiçbir gelişme meydana gelmemektedir (Traviesco ve ark., 1999).

Canlılar, bir stres faktörüne maruz kaldığında eğer genomlarında bir direnç mekanizması varsa, mevcut stres faktörüyle mücadeleyle ilgili proteinleri üreterek korunmaya çalışır. Maruz kaldıkları stres

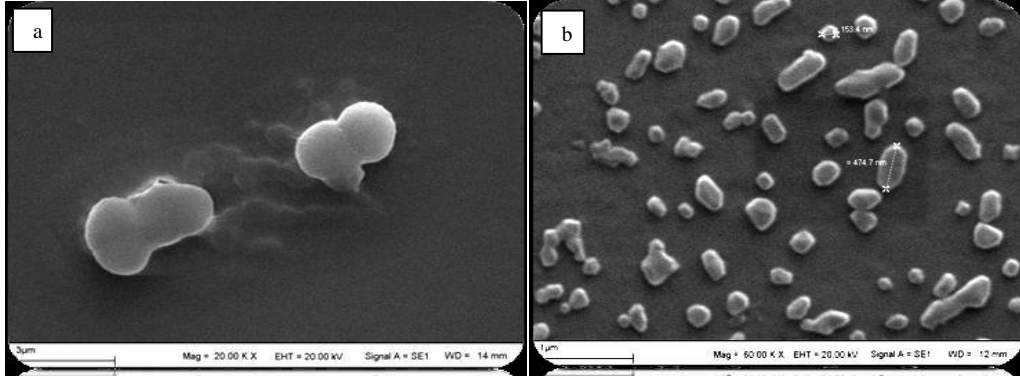
sonucunda organizmanın DNA'sında transkripsiyon sonucu mRNA oluşmakta ve bu mRNA ribozomlarda translasyon sonucunda ilgili stresi düzenleyici şok proteinlerini sentezler. Sentezlenen düzenleyici şok proteini canlının, uygulanan stres ile mücadelesini sağlamaktadır. Sentezlenen protein tek bir stres faktörüne karşı etkili olabildiği gibi birden fazla stres faktörüne karşıda etkili olabilmektedir. Ayrıca her canlının bir strese karşı aktive ettiği direnç mekanizmaları aynı olabildiği gibi farklı da olabilmektedir. Hatta aynı canlının farklı gelişim evrelerindeki (lag faz, log faz, statik faz) aynı strese karşı oluşturduğu direnç mekanizması da farklı olabilmektedir (Neidhardt ve VanBogelen, 2009, Yousef ve Courtney 2003, Arsene ve ark., 2000, Cronan 2002).

Bakterilerin metal uygulaması öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

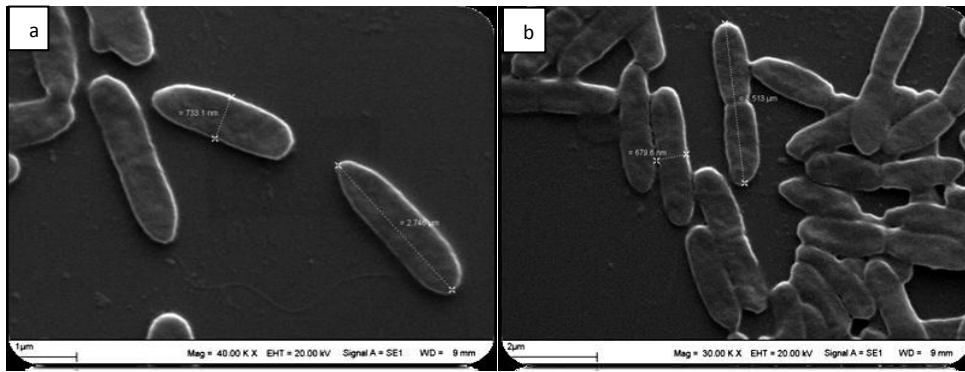
D.radiodurans (yabancıl) ve rekombinantlarının, ağır metal uygulaması öncesi ve sonrası hücre morfolojilerindeki değişimler taramalı elektron mikroskopunda yaptığımız incelemeler sonucunda tespit edilmiştir.

D. radiodurans (yabancıl), kok şeklinde ve genel olarak ikili veya dördü hücre kümeleri şeklinde bulunurlar. 1500 ppm Cr uygulaması sonrası SEM fotoğraflarını kıyasladığımızda bakterinin ikili hücre yapılarında bozulmalar tespit edilmiştir. Aynı zamanda hücre yapısında da deformasyonlar gözlenmiştir.

D. radiodurans (*vgb*) rekombinantı Dr[pUC8:15], yabancılarından farklı olarak uzun basil şeklindedir. Cr uygulamasından sonra hücre yapısında ve boyutunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.



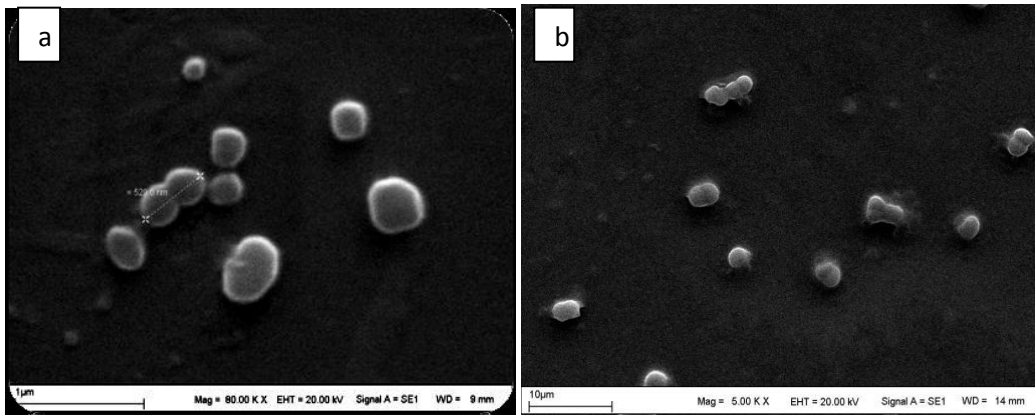
Şekil 4. *D. radiodurans* (yabani)' in 1500 ppm Cr varlığında hücre morfolojisinde meydana gelen değişiklikler a) *D. radiodurans* (yabani)' in normal hücre yapısı, b) Cr varlığındaki hücre morfolojisi



Şekil 5. *D. radiodurans* (vgb) rekombinantı: Dr[pUC8:15]' in 1500 ppm Cr varlığında hücre morfolojisinde meydana gelen değişiklikler a) *D. radiodurans* (vgb) rekombinantı: Dr[pUC8:15]' in normal hücre yapısı, b) Cr varlığındaki hücre morfolojisi

D. radiodurans (pUC8) rekombinantı: Dr[pUC8], yapı olarak yabancıla benzemekle birlikte boyut olarak çok daha küçüktür. Ortalama bir hücre 500 nm ile 1.2 µm arasında değişmektedir. 1500 ppm'lik Cr uygulamasından sonra ise hücre yapısında ve boyutunda herhangi

bir farklılığa rastlanmamıştır. Çünkü, VHb/vgb sistemi, ortam oksijenini tamponlayarak, Cr³⁺ varlığında rekombinant bakterilere daha iyi bir solunum, büyüme ve çoğalma yeteneğinde avantaj sağlamıştır.



Şekil 6. *D. radiodurans* (pUC8) rekombinantı: Dr[pUC8]' in 1500 ppm Cr varlığında hücre morfolojisinde meydana gelen değişiklikler a) *D. radiodurans* (pUC8) rekombinantı: Dr[pUC8] in normal hücre yapısı, b) Cr varlığındaki hücre morfolojisi

Aynı zamanda *D. radiodurans* (yabani) ve rekombinantlarının, ağır metal uygulaması öncesi ve sonrası bakterilerin hücresel yapılarındaki değişimleri tespit ettiğimiz SEM'de yaptığımız incelemeler sonucunda, Cr³⁺ uygulamasının bakterilerin hücre yapılarında,

SONUÇ

Bu çalışmada, birçok stres faktörüne karşı direnç gösterebilen *D. radiodurans* ve bu bakterinin pUC8 plazmitini taşıyan rekombinantı ile aynı plazmitin *vgb* genini taşıyan formu olan pUC8:15 plazmitini taşıyan rekombinantı kullanılmıştır. Cr³⁺ gibi ağır metallerin bu bakterilerin hem üreme potansiyelleri üzerine etkisi tespit edilerek aynı zamanda *vgb* geninin bu stres koşulları altında organizmaya sağlayacağı katkı araştırılmak istenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, mikroorganizmaların, zararlı metallerin toksisitelerinin giderilmesi ve değerli metallerin kazanılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Mikroorganizmalar ağır metallerle farklı kromozomal, transpozon, plazmid kodlu sistemler ile adapte olmaktadır. *V. stercoraria*'dan alınan bakteri hemoglobin geni, bakterilere aktarıldığında bakterilerin gelişimini, metabolit üretimini ve strese direncini geliştirmektedir. Ayrıca zararlı bileşiklerin toksisitelerinin azaltılmasında da önemli etkisinin olması nedeniyle biyoteknolojik uygulamalar için çok büyük önem taşımaktadır. Ağır metal dirençliliğini kodlayan genler aynı zamanda antibiyotik dirençliliğinde de etkilidir. Bu nedenle bu mikroorganizmalar sadece biyoremediasyon, biyomadencilik gibi uygulamalar için değil sağlık alanında da önem kazanmaktadır. Yavuz ve Sarıgül, 2016'da yaptıkları çalışma sonucunda, ağır metal dirençliliği mekanizmalarının anlaşılması ile kirletilmiş çevrelerin etkin olarak temizlenebileceğini, çevre dostu teknolojiler kullanılarak düşük cevher içerikli madenlerden

yüksek dozlarda dahi kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Buna karşılık yapılan literatür taramalarında Cd ve Pb gibi ağır metallerin özellikle yüksek dozlarda bazı bakterilerin hücre boyutunda artış ve deformasyonlar yarattığı tespit edilmiştir (Özbey, 2014).

yüksek kalitede ürün elde edilebileceğini ve patojen mikroorganizmalara karşı etkin yeni ilaçlar geliştirilebileceğini bildirmişlerdir (Yavuz ve Sarıgül, 2016).

Bu ileri teknoloji kapsamında çeşitli gen sistemleri ile donatılmış organizmaların kullanımı, yıkımı zor toksik metallerin giderimi için büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda başta iyonize radyasyon ve ultraviyole radyasyon olmak üzere, genotoksik kimyasallar, oksidatif zararlar ve dehidrasyona karşı ekstrem dayanıklılığı ile Guinness rekorlar kitabına girmiş olan *D. radiodurans*'ın *vgb*/VHb sisteminin rekombinant suşlarında metal varlığında organizmanın bundan nasıl etkileneceği ilk kez araştırılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2012-192 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alloway BJ, 1995. Heavy Metals in Soils. No: XIV, 368, Springer Netherlands. Chapman & Hall, London.
- Anderson AW, Nordan HC, Cain RF, Parrish G, Duggan D, 1956. Studies on a radio-resistant micrococcus. Isolation, morphology, cultural characteristics, and resistance to gamma radiation. Food Technology, 10: 575-577.
- Arsene F, Tomoyasu T, Bukau B, 2000. The heat shock response of Escherichia coli. International Food Microbiology, 55:3-9.
- Battista JR, 1997. Against all odds: the survival strategies of *Deinococcus radiodurans*. Annual Review of Microbiology, 51: 203-224.

- Bozanta E, Ökmen G, 2011. Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 4 (2):69-77.
- Brady D, Duncan JR, 1994. Bioaccumulation of Metal Cations by *Saccharomyces cerevisiae*. Applied Microbiology and Biotechnology, 41:149-154.
- Brochiero E, Bonaly J, Mestre JC, 1984. Toxic action of Hexavalent Chromium on *Euglena Gracilis* Strain Z Grown Under Heterotrophic Conditions. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 13: 603-608.
- Bruins MR, Kapil S, Oehme, FW, 2000. Microbial resistance to metals in the enviroment. Ecotoxicology and Enviromental Safety, 45: 198-207.
- Carlos C, Jesus CG, Silvia D, Felix GC, Herminia LT, Juan Carlos TG, Rafael MS, 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reviews, 25: 335-347.
- Ceribası IH, Yetis U, 2001. Biosorption of Ni (II) and Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system – kinetics. Water SA, 27: 15–20.
- Cervantes C, Garcia J, Devars S, Corona F, Tavera H, Guzman J, Sanchez R, 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology, 25: 335-347.
- Corradi MG, Gorbi G, Ricci A, Torelli A. Bassi,AM, 1995. Chromium induced sexual reproduction gives rise to a Cr-tolerant progeny in *Scenedesmus acutus*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 32: 12-18.
- Chung JW, Webster DA, Pagilla KR, Stark BC, 2001. Chromosomal integration of the Vitreoscilla hemoglobin gene in *Burkholderia* and *Pseudomonas* for the purpose of producing stable engineered strains with enhanced bioremediating ability. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 27:27-33.
- Cronan JE, 2002. Phospholipid modifications in bacteria. Current Opinion in Microbiology, 5:02-205.
- Çabuk A, Akar T, Tunalı S, Tabak O, 2006. Biosorption Characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 Immobilized in Silica Gel for Removal of Pb(II). Journal of Hazardous Materials, 136: 317-323.
- Duffus JH, 1980. Environmental toxicology. Wiley, New York. 8. European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, “Heavy Metals in Waste” February 2002, Danimarka.
- Harsojo Kitayama S, Matsuyama A, 1981. Genome multiplicity and radiation resistance in *Micrococcus radiodurans*. Journal of Biochemistry, 90: 877–880.
- Kahraman S, Asma D, Erdemoğlu S, Yesilada O, 2005. Biosorption of Copper (II) by Live and Dried Biomass of the White Rot Fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Funalia trogii*. Engineering in Life Sciences, 5 (1): 72-77.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S, 2009. Metallerin çevresel etkileri. Metalurji Dergisi, 136:47-53.
- Katz SA, Salem H, 1993. The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical speciation: a review. Journal of Applied Toxicology, 13, 217-224.
- Kitayama S, 1982. Adaptive repair of cross-links in DNA of *Micrococcus radiodurans*. Biochimica Biophysica Acta, 697: 381–384.
- Kurt AG, Aytan E, Ozer U, Ates B, Geckil H, 2009. Production of L-DOPA and dopamine in recombinant bearing the *Vitreoscilla* hemoglobin gene. Biotechnology Journal, 4(7):1077-88.
- Khosla C, Bailey JE, 1988. Heterologous expression of a bacterial hemoglobin improves the growth properties of recombinant *E. coli*. Nature, 331:633–635.
- Knivett VA, Cullen J, Jackson MJ, 1965. Odd-numbered fatty acids in *Micrococcus radiodurans*. Biochemical Journal, 96: 2–3.
- Lancy P, Murray RG, 1978. The envelope of *Micrococcus radiodurans*: isolation, purification, and preliminary analysis of the wall layers. Canadian Journal of Microbiology, 24:162–176.
- Levis AG, ve Bianchi V, 1982. Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds: Biological and Environmental Aspects of Chromium. Elsevier,171-208.
- Liu SC, Webster DA, Stark BC, 1995. Cloning and expression of the *Vitreoscilla* Hemoglobine gene in *Pseudomonas*: Effect on cell growth. Applied Microbiology and Biotechnology, 44:3, 419-424.
- Mertz W, 1987. Trace Elements in Human and Animal Nutrition-15th Edition, Volume 1. Academic Pres, London.

- Mohan D, Pittman CU, 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 762-811.
- Moseley BE, Copland HJ, 1975. Isolation and properties of a recombination deficient mutant of *Micrococcus radiodurans*. *Journal of Bacteriology*, 121:422-428.
- Murray RG, 1986. Family II. *Deinococcaceae*, 1035-1043. In P. H. A.
- Muter O, Lubinya I, Miller D, Grigorjeva L, Ventiya E, Rapoport A, 2001. Cr(VI) sorption by intact and Dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of the other metals. *Process Biochemistry*, 38: 123-131.
- Neidhardt FC and VanBogelen RA, 2000. Proteomic analysis of bacterial stress response, in *Bacterial Stress Responses*. American Society for Microbiology Press, 445-452.
- Nies DH, 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51: 730-750.
- Qazi GN, Sharma NR, Parshad, 1993. Role of Dissolved-Oxygen as a Regulator for the Direct Oxidation of Glucose by *Erwinia herbicola* and *Gluconobacter oxidans*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76:4, 336-339.
- Özbeý E, 2014. *Deinococcus radiodurans* ve Rekombinantlarının UV-C, Ağır Metal Dirençliliği ve Biyosorpsiyon Yeteneği, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Snow ET, 1994. Effects of chromium on DNA replication in vitro. *Environmental Health Perspectives*, 3: 41-44.
- Stark BC, Dikshit KL, Pagilla KR, 2011. Recent advances in understanding the structure, function, and biotechnological usefulness of the hemoglobin from the bacterium *Vitreoscilla*. *Biotechnology Letters*, 33 (9): 1705-1714.
- Şanlı Y, 2002. Veteriner Klinik Toksikoloji, Medipres, Güngör Matbaacılık, 2. Baskı, Ankara.
- Türkman A, Aslan Ş, Ege İ, 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. *Dokuz Eylül Üniv., Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2), 13-19.
- Thornley MJ, Horne RW, Glauert AM, 1965. The fine structure of *Micrococcus radiodurans*. *Archives of Microbiology*, 51: 267-289.
- Travieso L, Canizarez RO, Borja R, Benitez F, Dominguez AR, Dupeyron R, Valiente V, 1999. Heavy metal removal by microalgae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62: 144-151.
- Wakabayashi S, Matsubara H, Webster DA, 1986. Primary sequence of a dimeric bacterial haemoglobin from *Vitreoscilla*. *Nature*, 322(6078):481-483.
- Woese CR, Weisburg WG, Paster BJ, Hahn CM, Tanner RS, Krieg NR, Koons HP, Harms H, Stackebrandt E, 1984. The Phylogeny of Purple Bacteria: the Beta-Subdivision. *Systematic and Applied Microbiology*, 5: 327-336.
- Wong PT ve Trevors JT, 1988. Chromium toxicity to algae and bacteria. *Chromium in the Natural and Human Environments*, 305-315. Wiley, (New York).
- Work E, 1964. Amino acids of walls of *Micrococcus radiodurans*. *Nature*, 201:1107-1109.
- Work E, Griffiths H, 1968. Morphology and chemistry of cell walls of *Micrococcus radiodurans*. *Journal of Bacteriology*, 95: 641-657.
- Yavuz O, Sarıgül N, 2016. Toprak ve sucul ortamlardaki ağır metal kirliliği ve ağır metal dirençli mikroorganizmalar. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (1), 44-51.
- Yousef AE, Courtney PD, 2003. Basics of stress adaptation and implications in new generation foods. *Microbial Adaptation and Food Safety. Pres*, 1-25 (New York).
- Zhang L, Yang Q, Tang Y, 2007. Knockout of crtB or crtI gene blocks the carotenoid biosynthetic pathway in *Deinococcus radiodurans* R1 and influences its resistance to oxidative DNA damaging agents due to change of free radicals scavenging ability. *Archives of Microbiology*, 188: 411-419.

Investigation of Antioxidant and *In Vitro* Wound Healing Activity of Fulvic Acid

Özlem Sultan ASLANTÜRK^{1*}

Tülay AŞKIN ÇELİK¹

Yusuf Mert SÖNMEZ²

ABSTRACT: This study aimed to investigate the antioxidant and *in vitro* wound healing activities of fulvic acid (FA) purified from Hüsamilar leonardite in Muğla/Turkey. Purified FA was analyzed with FT/IR spectrophotometer and flame photometer for determining functional groups and cation impurities, respectively. 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentrations of FA were tested for antioxidant activity (by using DPPH radical scavenging and H_2O_2 scavenging assays). Also, effect of FA on BJ human foreskin fibroblast and HaCaT spontaneously immortalized non-tumorigenic human keratinocyte cells proliferation was tested by *in vitro* MTT and WST-8 assays and on cell migration by wound healing assay (scratch assay). The results of the study show that the FA has a low DPPH radical scavenging activity, but it exhibited high H_2O_2 scavenging activity at low concentrations. The effect of FA on the proliferation of BJ and HaCaT cells varied according to the cell type, FA concentration and treatment time. However, it accelerated wound healing by increasing cell migration, especially in HaCaT cells. 1 and 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ FA had a significant wound healing effect on BJ cells, and all concentrations of FA had a significant wound healing effect on HaCaT cells at the end of the 24 h treatments.

Keywords: Antioxidant activity, cell proliferation, fulvic acid, humic substance, wound healing

¹ Özlem Sultan ASLANTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-2503-0164), Tülay AŞKIN ÇELİK (Orcid ID: 0000-0001-6891-9089), Adnan Menderes University, Faculty of Art and Science, Department of Biology, Aydın, Turkey

² Yusuf Mert SÖNMEZ (Orcid ID: 0000-0001-8768-8749), ProSCon Mühendislik San. ve Tic. A.Ş., Ankara, Turkey

*Corresponding author: Özlem Sultan ASLANTÜRK, e-mail: oaslanturk@adu.edu.tr

INTRODUCTION

Skin is the largest organ in the body comprising approximately 15% of body weight and consists of epidermis and dermis. Furthermore, subcutaneous layer is present under the dermis. Epidermis is the outermost layer of the skin and it maintains a vital barrier against external trauma. The major cellular content of the epidermis is keratinocytes (approx. 95% of the epidermis) and fibroblasts are major cellular component of the dermis (Zouboulis, 2000; Braun-Falco et al., 2000). When the outer covering of the skin, the epidermis, is injured a wound healing response is initiated. Wound healing is a complex process that occurs in different stages and involves many different cell types (Martin, 1997). Wound repair requires the proliferation and migration of fibroblasts and keratinocytes. These cells re-establish the normal cellular and extracellular matrix composition of skin, and the growth of vascular endothelial cells (VECs) to form new blood vessels that supply nutrients to the skin cells (Barrientos et al., 2008). The ability of these three cell types (fibroblasts, keratinocytes and VECs) to repair skin integrity and function is jeopardized in non-healing wounds (Schafer and Warner, 2008).

Humic substances are formed from the decomposition of plants and occur naturally in water, peat, soil and brown coal. Humic substances have a complex structure and can be fractioned into humines, humic acids and fulvic acids (MacCarthy, 2001). Fulvic acid (FA), a class of compounds of humic substances, is a mixture of polyphenolic compounds formed through the degradation of organic substances such as plants, microbes and animals by chemical and biological processes (Motojima et al., 2011). FA has been reported recently to have nutraceutical properties and physiological action on the human body (Winkler and Ghosh, 2018). It is one of the naturally occurring phytochemicals with neuroprotective effect

(Cornejo et al., 2011; Guzmán-Martinez et al., 2013), antimicrobial and anti-inflammatory properties (Van Rensburg et al., 2001; Sherry et al., 2013).

Although with the presence of information about neuro-protective, antioxidant, antimicrobial and anti-inflammatory properties of various FA products and derivatives, no data have been reported previously on the *in vitro* wound healing activities of FA. Therefore, the aim of our study was to investigate the antioxidant and *in vitro* wound healing activities of FA purified from Hüsamlar leonardite in Muğla/Turkey on BJ human foreskin fibroblast cells and HaCaT spontaneously immortalized non-tumorigenic human keratinocyte cells.

MATERIALS AND METHODS

Fulvic acid (FA) purification from Leonardite and FT/IR analysis

In this research, a method of purification process of fulvic acid was aimed. Thus, two different processes yielding calcium fulvate and ethyl fulvic ester were developed. FA is purified by method of extraction, coagulation, vacuum distillation, esterification, solid-liquid separation and ion exchange respectively (Smith and March, 2001). In experimental studies, produced amounts of calcium fulvate and ethyl fulvic ester from 100 g of Muğla Milas Hüsamlar leonardite were 832 mg and 764 mg, respectively. After purification of these products, remaining amount of pure fulvic acid produced from ethyl fulvic ester and calcium fulvate were 800 mg and 739 mg, respectively. Thus, products were analyzed with FT/IR spectrophotometer in order to determine functional groups, and flame photometer was used for determining cation impurities (Fig. 1 and Fig. 2). After purification studies at laboratory scale, leonardite operating plants with a capacity of 1 tonne per hour were designed for each method. 14 kg/tonne raw material calcium fulvate was produced using

Muğla Milas Hüsamlar leonardite (Sönmez 2011). Purified FA has carboxylic acid functional groups. Carboxyl acid groups are bonded with calcium and magnesium in coagulation phase of production process, and these ions are exchanged with sodium and hydrogen respectively. Carboxyl acid salts of calcium, magnesium, sodium and potassium are

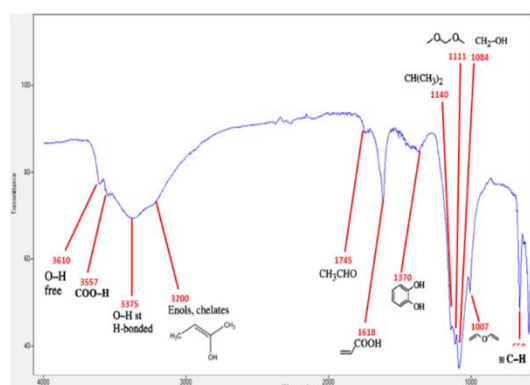


Fig.1.FT/IR analysis of ethyl fulvic ester

Determination of antioxidant activity

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical scavenging assay

The free radical scavenging activity of FA was tested for its ability to bleach the stable 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical (DPPH) (Brand-Williams et al.,1995). One milliliter of 0.1 mM DPPH methanol solution was added to 3 ml of 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentrations of FA. The mixture was shaken vigorously and left at room temperature. After 30 min, the absorbance of mixture was measured at $\lambda=517$. Tests were carried out in triplicate. Ascorbic acid ($10\mu\text{g mL}^{-1}$) and Rutin ($10\mu\text{g mL}^{-1}$), a citrus flavonoid glycoside, were used as standard.

H₂O₂ scavenging assay

Hydrogen peroxide scavenging activity of FA was determined by the method described by Ruch et al. (1989). A solution of H₂O₂ (40mM) was prepared in phosphate buffer (pH 7.4). Reaction mixtures contained 40mM of H₂O₂ and

changed to hydrogen with ion exchange stages of production. After these processes, the end product is two separate FA components: Esterification product FA and Calcium salt precipitation product FA. Fulvic acid purchased from International Humic Substances Society (IHHS) was used as standard agent.

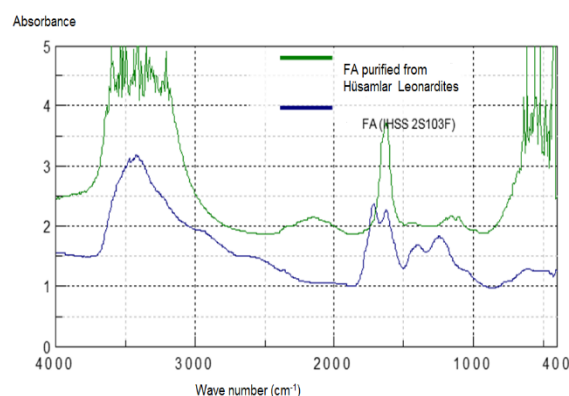


Fig. 2. FT/IR comparison of ethyl fulvic ester and pure fulvic acid

different FA concentrations (1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$), and absorbance values were measured after 10 min using wavelength of 230 nm. Ascorbic acid was used as the standard.

Cell culture and proliferation assay (MTT and WST-8 assays)

Human foreskin fibroblast cells (BJ) (ATCC CRL-2522) and a spontaneously immortalized nontumorigenic human keratinocyte cell line, HaCaT (CLS 300493 provided by Dr. Ersan KALAY, Karadeniz Technical University, Trabzon/TURKEY) were maintained in Eagle's minimal essential medium supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS, Sigma-Aldrich, Germany), penicillin (100IU mL^{-1}), and streptomycin ($100\mu\text{g mL}^{-1}$) under humidified atmosphere of 5% CO₂ at 37°C until confluent. The cells were trypsinized and proliferation assays were carried out in 48 well-plates. BJ and HaCaT cells were seeded into 48-well plates (5×10^3 cells per well) and incubated for 24 h, during which a partial monolayer formed. After 24 h incubation, the cells were

treated with 1, 5, 10 and 20 µg mL⁻¹ FA for 24h and 48h. Negative control cells received only culture medium. Crystalin (10%) was used as standard wound healing agent for BJ and HaCaT cells. 5 µg mL⁻¹ citric acid was also used as a solvent control (solvent of FA). At the end of the treatment times, cellular viabilities were determined by MTT assay (Mossman 1983) and WST-8 assay (Tominaga et al. 1999). The absorbance was read at 570 nm for MTT assay and at 450 nm for WST-8 assay by using a microplate reader (Thermo Labsystems Multiscan Spectrum).

Wound healing assay (Scratch assay)

The wound healing assay was used in this study, because it is a surrogate method for evaluation *in vivo* tissue healing assays and also allows the researcher to study cell migration and cell interactions (Hoang et al., 2000; Liang et al., 2007). BJ and HaCaT cells were plated in a 24-well plate (10x10³ cells per well) in Eagle's minimal essential medium containing 10% fetal bovine serum. After 24 h of cell culture at 37 °C and 5% CO₂, the 100% cell confluence was

$$\% \text{ Relative migration} = \frac{\text{Area between cells 0h} - \text{Area between cells 12 or 24 h}}{\text{Area between cells 0h}} \times 100$$

(1)

Statistical analysis

All the experiments were carried out triplicate, and obtained data were analyzed by One Way ANOVA (SPSS 20.00 software package program). The statistically significant difference was considered to be $p < 0.05$. The normality of variables was evaluated using the Kolmogorov – Smirnov Z test. The statistical differences between the control and treatment groups were carried out using the non-parametric Mann Whitney Test (for independent samples). The correlations between different variables were determined using the Spearman Rank Correlation Test.

observed before the scratch assay was performed. A sterile yellow (100 µL) pipette tip was used to make a straight scratch on the monolayer of cells, stimulating a wound. Wounded monolayers were washed twice with phosphate buffered saline (PBS) to remove cell debris. Then, cells were treated with medium containing FA at different concentrations (1, 5, 10, 20 µg mL⁻¹), which were determined according to proliferation assay results. Negative control cells received only culture medium. Furthermore, wound healing agent Crystalin (10%) was used as standard wound healing agent for BJ and HaCaT cells. 5 µg mL⁻¹ citric acid was used also as a solvent control (solvent of FA). Wound healing by migrating cells after FA treatment was observed at 0, 12, and 24th hours by inverted light microscope (Olympus CK40) equipped with a camera. Photographs were analyzed by using Image J software (NIH, USA). The % relative migration of BJ and HaCaT cells treated with FA and controls were calculated according to the following equation:

RESULTS AND DISCUSSION

DPPH radical scavenging activity

The data on the DPPH radical scavenging activity of the fulvic acid (FA) are given in Table 1. Tested concentrations of FA exhibited very low DPPH radical scavenging activity. The DPPH radical scavenging activity of the 100 µg mL⁻¹ FA (the highest concentration in experiment) was determined as 12.37%. DPPH radical scavenging activity of citric acid, and rutin and ascorbic acid are 24.22%, 91.75% and 90.95%, respectively.

H₂O₂ scavenging activity

The data concerning the hydrogen peroxide (H₂O₂) scavenging activity of FA are present in Table 1. According to these data 1, 5 10 and 20 µg mL⁻¹ concentrations of FA exhibited high H₂O₂ scavenging activities (p

<0.05). With an increase in FA concentration from 30 µg/mL, the H₂O₂ scavenging activity began to decline, and the H₂O₂ scavenging activity at the highest concentration of 100µg mL⁻¹ decreased to 25.78%.

Table1. DPPH radical scavenging and H₂O₂ scavenging activities of Fulvic acid

Concentrations	DPPH scavenging activity (% ± SD)	H ₂ O ₂ scavenging activity (% ± SD)
1 µg mL ⁻¹ FA	9.28±0.006	86.72±0.001*
5 µg mL ⁻¹ FA	9.28±0.005	71.10±0.041*
10 µg mL ⁻¹ FA	1.55±0.015	74.61±0.022*
20 µg mL ⁻¹ FA	1.00±0.007	75.00±0.011*
30 µg mL ⁻¹ FA	1.03±0.008	39.06±0.045*
50 µg mL ⁻¹ FA	5.79±0.004	35.16±0.019*
100 µg mL ⁻¹ FA	12.37±0.011	25.78±0.070
Citric acid (50 µg mL ⁻¹) (solvent control)	24.22±0.005	80.86±0.019*
Rutin (10 µg mL ⁻¹) ^x	91.75± 0.003*	---
Ascorbic acid (10 µg mL ⁻¹) ^{xx}	90.95± 0.012*	41.73±0.047*

*p<0.05 (FA: Fulvic Acid) ^xStandard in DPPH scavenging assay; ^{xx}Standard in DPPH and H₂O₂ scavenging assay.

FA, a soluble class of humic substances at each pH value, is a mixture of polyphenolic acid compounds that occur as a result of chemical and biological degradation of organic materials such as dead plants, microbes and animals (Motojima et al., 2011; Guzman-Martinez et al., 2013). There are studies to investigating antioxidant activity of FA obtained from different natural sources e.g. FA isolated from dissolved sludge, FA purified from coal mines in China, and FA isolated from turf (Ueda et al., 2004; Tachibana et al., 2004; Motojima et al., 2011; Gao et al., 2018). In our study, although FA showed high H₂O₂ scavenging activity in comparison with control, it exhibited low DPPH radical scavenging activity.

DPPH can only be soluble in organic solvent and interference of absorbance from the sample compounds could be a problem for quantitative analysis (Arnao, 2000). In addition, the spectrophotometric measurements can be affected by compounds, such as carotenoids, that absorb at the wavelength of determination as well as by the turbidity of the sample (Apak et al., 2013). FA solution has a dark yellow to

brown color. Although the color is very light at low concentrations, the color is getting darker at higher concentrations. As the color of the FA solution could be interfered, the measured absorbance values in DPPH and H₂O₂ assays may be high. Interference of color of FA may have led to a low rate of antioxidant activity.

Effect of fulvic acid on the proliferation and viability of BJ and HaCaT cells

Effect of FA on the proliferation and viability of BJ cells are present in Table 2. MTT test results showed that 20µg mL⁻¹ FA treatment decreased cell viability and proliferation significantly in comparison with control (p <0.05). However, other FA concentrations have not significantly effect on BJ cell viability and proliferation. Citric acid and Crystalin (10%) also have not an important effect on cell viability and proliferation.

According to WST-8 test results, it was observed that the 1 and 5µg mL⁻¹ FA increased the proliferation of BJ cells at 24 h, but reduced the proliferation after treatment for 48 h. The decrease in cell proliferation after 48 h treatment of 5 and 10µg mL⁻¹ FA was statistically

significant ($p < 0.05$) in comparison with control. $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA treatment for 24 and 48 h decreased cell viability and proliferation significantly ($p < 0.05$). Citric acid and Crystalin

(10%) decreased cell viability and proliferation insignificantly. Results of the MTT and WST-8 assays exhibited that $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA significantly reduced viability and proliferation of BJ cells.

Table 2. Effect of Fulvic acid on proliferation of BJ human foreskin fibroblast cells

Groups	Concentrations	Proliferation (%±SD)			
		MTT assay		WST-8 assay	
		24 h	48 h	24 h	48 h
Negative Control	---	100.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00
Citric acid (solvent control)	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$	101.01±0.191	96.36±0.126	90.20±0.074	87.40±0.060
Crystalin (standard agent)	% 10	96.03±0.162	97.15±0.177	97.89±0.050	87.73±0.109
Fulvic Acid	$1 \mu\text{g mL}^{-1}$	102.40±0.168	102.64±0.119	114.15±0.290	98.85±0.049
	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$	102.35±0.079	97.98±0.037	106.60±0.061	84.60±0.103*
	$10 \mu\text{g mL}^{-1}$	92.98±0.271	87.87±0.118	87.89±0.060	85.44±0.010*
	$20 \mu\text{g mL}^{-1}$	83.34±0.102*	84.84±0.038*	81.02±0.057*	82.93±0.009*

* $p < 0.05$

Results about effect of FA on proliferation and viability of HaCaT cells are presented in Table 3. MTT test results showed that FA treatment decreased cell viability and proliferation concentration dependently. After 24h treatment, decrease of cell viability and proliferation was found statistically significant at all FA concentrations. $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA decreased cell viability and proliferation statistically significant after 24 and 48 h treatment ($p < 0.05$).

According to WST-8 test results, it was observed that none of the FA concentrations affected HaCaT cell viability and proliferation significantly, in comparison with control groups. Citric acid and Crystalin decreased cell viability and proliferation after 24 h, but they increased cell viability and proliferation after 48 h treatment.

Table 3. Effect of Fulvic acid on proliferation of HaCaT human immortalized keratinocyte cells

Groups	Concentrations	Proliferation (%±SD)			
		MTT assay		WST-8 assay	
		24 h	48 h	24 h	48 h
Negative Control	---	100.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00
Citric acid (solvent control)	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$	96.10±0.159	102.66±0.104	84.38±0.182*	101.50±0.135
Crystalin (standard agent)	% 10	88.17±0.076	101.75±0.259	85.00±0.604	101.28±0.935
Fulvic Acid	$1 \mu\text{g mL}^{-1}$	83.80±0.185*	94.81±0.195	102.01±0.518	110.70±0.733
	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$	75.19±0.296*	92.99±0.137	101.61±0.539	109.80±0.434
	$10 \mu\text{g mL}^{-1}$	67.40±0.061*	86.90±0.104	96.63±0.325	104.95±0.268
	$20 \mu\text{g mL}^{-1}$	58.15±0.181*	84.18±0.172*	92.02±0.564	100.52±0.324

* $p < 0.05$

Wound healing effect of fulvic acid in BJ and HaCaT cells

Data for wound healing efficacy of FA on BJ cells are presented in Table 4 and Figure 3. When obtained data is compared with the control group, it is observed that crystalin has a considerably high wound healing effect at 24th h and this effect is considerably higher than that

the negative control group. However, when the effect of crystalin is compared to the citric acid, it appears that the wound healing effect of citric acid is higher than that of crystalin. $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA has significantly higher wound healing effect than the negative control at 12th and 24th h but, this effect is lower than that of crystalin and citric acid.

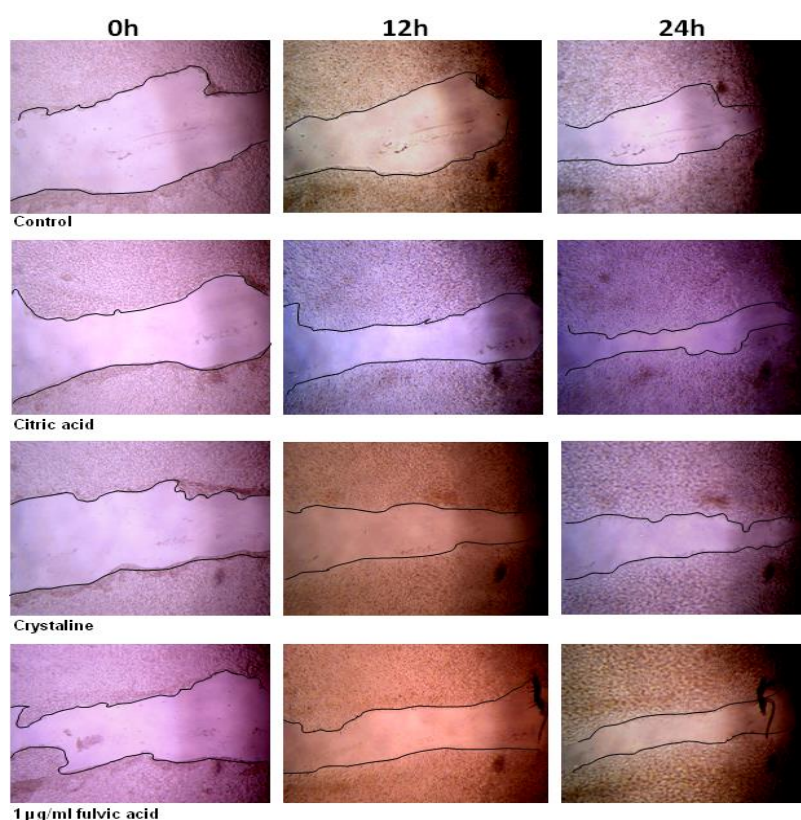
Table 4. Wound healing effect of Fulvic acid on BJ human foreskin fibroblast cell

Groups	Wound healing (%±SD)		
	0 h	12 h	24 h
Negative Control	0.00±0.00	28.42±0.220	45.63±0.630
Citric acid (Solvent control)	0.00±0.00	35.74±0.200*	62.55±0.200*
Crystalin (Standard agent)	0.00±0.00	34.14±0.140*	55.29±0.090*
1 µg mL ⁻¹ FA	0.00±0.00	36.69±0.190*	53.25±0.250*
5 µg mL ⁻¹ FA	0.00±0.00	30.77±0.100	47.53±0.200
10 µg mL ⁻¹ FA	0.00±0.00	17.58±0.200*	53.30±0.361*
20 µg mL ⁻¹ FA	0.00±0.00	28.48±0.300	45.45±0.250

*p<0.05

5 and 10µg mL⁻¹ FA remained far behind the control for the first 12 h and did not show any significant wound healing effect. However, at 24 h, it surprisingly showed a significant wound-healing effect compared to the negative control. 20µg mL⁻¹ FA did not show any

significant wound healing effect on BJ cells. The citric acid showed considerable wound healing effect from the 12th h and reached a high value (62.55%) at 24th hour compared with negative control group, and FA and crystallin (p <0.05).

**Fig.3.** Micrographs showing the coverage of scratched wounds by BJ cells in the absence or presence of fulvic acid

Data for wound healing efficacy of FA on HaCaT cells are presented in Table 5 and Figure 4. According to the findings, all concentrations of FA exhibited wound healing effects at a significant level on HaCaT cells relative to the

negative control group at the 12th h. The wound healing effects of the other FA concentrations except 10µg mL⁻¹ were found to be higher than that of citric acid and crystallin.

At 24th h, all concentrations of FA showed significant wound healing effects in HaCaT cells in comparison with the negative control group, citric acid and crystalin ($p < 0.05$). The most

effective concentration of FA was $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA on HaCaT cells at the end of the 24-hour treatment period.

Table 5. Wound healing effect of Fulvic acid on HaCaT human immortalized keratinocyte cells

Groups	Wound healing (%±SD)		
	0 h	12 h	24 h
Negative Control	0.00±0.00	9.24±1.61	31.91±2.23
Citric acid (Solvent control)	0.00±0.00	18.12±0.20*	37.02±5.87
Crystalin (Standard agent)	0.00±0.00	18.82±2.44*	37.52±1.76
$1 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA	0.00±0.00	30.08±2.29*	63.82±6.35*
$5 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA	0.00±0.00	23.81±4.81*	49.82±4.98*
$10 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA	0.00±0.00	18.35±4.93*	59.40±4.90*
$20 \mu\text{g mL}^{-1}$ FA	0.00±0.00	21.03±6.53*	53.20±3.52*

* $p < 0.05$

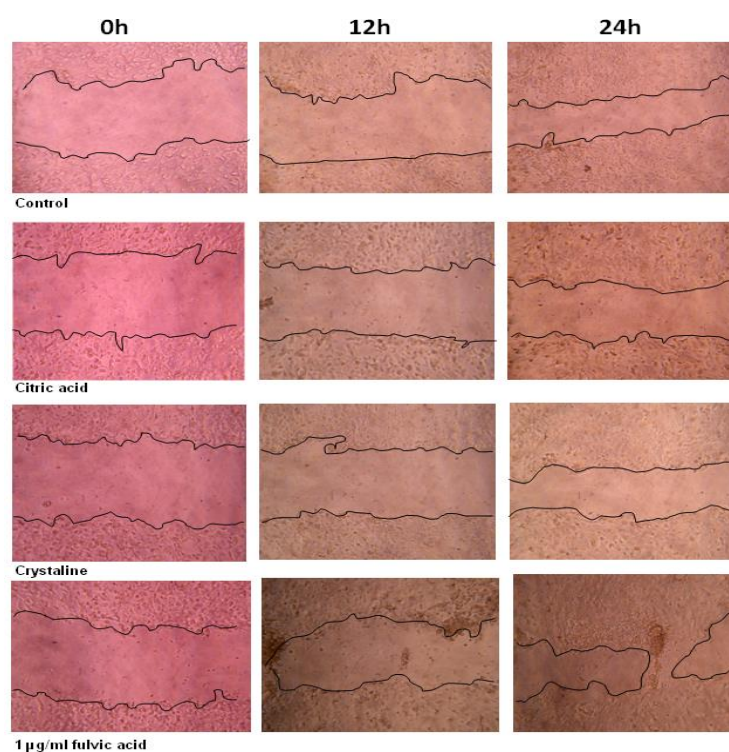


Fig.4. Micrographs showing the coverage of scratched wounds by HaCaT cells in the absence or presence of fulvic acid

Wound healing is a highly complex biochemical event that develops in the injured organism. Disruption or prolongation of any stage of wound healing causes the wound to become chronic, which may not be delayed or improved in wound healing (Guo and Di Pietro, 2006). In our study, FA increased wound healing in both BJ and HaCaT cells related to the duration of administration. The healing process requires extra oxygen, and this demand appears in the first minute after wounding due to

phagocytosis, the main event in wound healing process, which is very oxygen-consuming (Jurcsik, 1994). Humic acid (HA) can increase the production of active oxygen during the wound healing process and in anti-tumor process. Reports by Jurcsik have shown that when HA was incubated with Hep-2 cancer cell line for 24 hours, the proliferation of the HEp-2 cancer cell line was found to be decreased by 65% as compared to the control cell line (68). HA can inhibit the tumor cell multiplication by

intercalating with DNA, blocks the DNA opening and destroys the DNA by producing the reactive oxygen derivatives (Jurcsik, 1994). Fulvic acid may also increase wound healing with a mechanism similar to humic acid.

In the elderly people and diabetic patients, it is often the case that the above-mentioned stages of healing of wounds become late. Oxidative stress is also one of the factors that contribute to impaired wound healing in non-healing wounds (Schafer and Warner, 2008). Endogenous antioxidant's levels such as glutathione and vitamin E are diminished under conditions that impair wound healing including aging and diabetes (Rasik and Shukla, 2000; Ullah et al., 2016). Therefore, the wound healing potential of exogenous antioxidants has received an increasing interest.

Fibroblast proliferation and migration are important factor in wound healing. This event plays an important role in the healing process by initiating the proliferative phase of repair (Fronza et al., 2009; Ebeling et al., 2014; Ascione et al., 2016). The results of proliferation tests (MTT and WST-8) of BJ and HaCaT cells were found different from the wound healing assay results. Cell division (proliferation) is an irreversible process, and it is started by a single and rapid event, while migration is a reversible process (De Donatis and Cirri, 2009). This may be the reason for the difference between the results of cell proliferation and wound healing.

CONCLUSION

The results from our study show that fulvic acid purified from Hüsamlar Leonarditis exhibit a low DPPH radical scavenging activity, but exhibited high H₂O₂ scavenging activity at low concentrations. Fulvic acid accelerated wound healing especially in HaCaT cells by increasing cell migration, in comparison with negative control, citric acid, and wound healing agent crystalin. Therefore, fulvic acid may be a promising agent for wound healing efficacy,

especially at low concentrations. However, in order to reach a more accurate judgment in this regard, more detailed studies should be carried out using different test systems, including *in vivo* tests.

ACKNOWLEDGEMENT

We acknowledge Adnan Menderes University Scientific Research Foundation for financial support (Project No: FEF-15035).

REFERENCES

- Apak R, Gorinstein S, Bohm V, Schaich KM, Özyürek M, et al. 2013. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 85: 957-998.
- Arnao MB, 2000. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practice case. Tr Food Sc Technol, 11(11): 419-421.
- Ascione F, Vasaturo A, Caserta S, D'Esposito V, Formisano P, Guido S, 2016. Comparison between fibroblast wound healing and cell random migration assays *in vitro*. Experimental Cell Research, 347: 123-132.
- Barrientos S, Stojadinovic O, Golinko MS, Brem H, Tomic-Canic M, 2008. Growth factors and cytokines in wound healing. Wound Repair Regen., 16: 585-601.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C, 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. Food Science and Technology, 28: 25-30.
- Braun-falco O, Plewig G, Wolff HH, Burgdorf WHC (Eds.). 2000. Dermatology. Second ed. Springer, Berlin/Heidelberg/Newyork.
- Cornejo A, Jiménez JM, Caballero L, Melo F, Maccioni RB, 2011. Fulvic acid inhibits aggregation and promotes disassembly of tau fibrils associated with Alzheimer's disease. J Alzheimers Dis., 27: 143-153.

- De Donatis A, Cirri P, 2009. Understanding the specificity of receptor tyrosine kinases signaling. *Commun Integr Biol.*, 1: 156-157.
- Ebeling S, Naumann K, Pollok S et al. 2014. From a traditional medicinal plant to rational drug: Understanding the clinically proven wound healing efficacy of birch bark extract. *PLoS One*, 9: e86147.
- Fronza M, Heinzmann B, Hamburger M et al., 2009. Determination of the wound healing effect of *Calendula* extracts using the scratch assay with 3T3 fibroblasts. *J Ethnopharmacol.*, 126: 463-467.
- Gao Y, Zhu J, Bao H, Hector V, Zhao B, Chu Z, 2018. Effect of lignite fulvic acid on growth, antioxidant ability, and HSP70 of Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*. *Aquaculture International*, 26(6): 1519-1530.
- Guo S, Di Pietro LA, 2006. Factors affecting wound healing. *J Dent Res.*, 89: 219-29.
- Guzmán-Martínez L, Farías GA, Maccioni RB, 2013. Tau oligomers as potential targets for Alzheimer's diagnosis and novel drugs. *Frony Neurol.*, 4: 167.
- Hoang AM, Oates TW, Cochran DL, 2000. *In vitro* wound healing responses to enamel matrix derivative. *Journal of Periodontology*, 71(8): 1270-1277.
- Jurcsik I, 1994. Possibilities of applying humic acids in medicine, wound healing and cancer therapy. In: Senesi N, Milano TM., editors. *Humic Substances in the Global Environment*. Newyork: Elsevier; 1994. pp. 1331-1336.
- Liang CC, Park AY, Guan JL, 2007. *In vitro* scratch assay: a convenient and inexpensive method for analysis of cell migration *in vitro*. *Nature Protocols*, 2(2): 329-333.
- MacCarthy P, 2001. The principles of humic substances. *Soil Sci.*, 166: 738-751.
- Martin P, 1997. Wound healing—aiming for perfect skin regeneration. *Science*, 276: 75-81.
- Mossman T, 1983. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods*, 65: 55-63.
- Motojima HO, Villareal M, Han J, Isoda H, 2011. Microarray analysis of immediate-type allergy in KU812 cells in response to fulvic acid. *Cytotechnology*, 63: 181-190.
- Rasik AM, Shukla A, 2000. Antioxidant status in delayed healing type of wounds. *Int. J Exp Pathol.*, 81: 257-263.
- Ruch RJ, Cheng SJ, Klaunig JE, 1989. Prevention of cyto-toxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. *Carcinogenesis*, 10(6): 1003-1008.
- Schafer M, Werner S, 2008. Oxidative stres in normal and impaired wound repair. *Pharmacol Res.*, 58: 165-171.
- Sherry L, Millhouse E, Lappin DF, Murray C, Culshaw S, Nile CJ, Ramage G, 2013. Investigating the biological properties of carbohydrate derived fulvic acid (CHD-FA) as a potential nove therapy fort he management of oral biofilm infections. *BMC Oral Health*, 13: 47.
- Smith MB, March J, 2001. March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, Wiley, 484.
- Sönmez YM, 2011 Fulvik Asit Prosesinin Geliştirilmesi ve Tasarımı (Development and Design of Fulvic Acid Process). M.Sc. Thesis, Gazi University, Institute of Science and Technology, Ankara, Turkey.
- Tachibana Y, Hiribe S, Tawa R, 2004. Studies of antioxidative activity of humic substances in peat (1). *Trace Nutrients Res.*, 23: 104-108.

- Tominaga H, Ishiyama M, Ohseto F, Sasamoto K, Hamamoto T, Suzuki K, Watanabe M, 1999. A water-soluble tetrazolium salt useful for colorimetric cell viability assay. *Analytical Communications*, 36: 47-50.
- Ueda J, Ikota N, Shinozuka T, Yamaguchi T, 2004. Reactive oxygen species scavenging ability of a new compound derived from weathered coal. *Spectrochimica Acta Part A*, 60: 2487-2492.
- Ullah A, Khan A, Khan I, 2016. Diabetes mellitus and oxidative stress-A concise review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24: 547-553.
- Van Rensburg CEJ, Malfeld SCK, Dekker J, 2001. Topical application of oxifulvic acid suppresses the cutaneous immune response in mice. *Drug Dev Res.*, 53: 29-32.
- Winkler J, Ghosh S, 2018. Therapeutic potential of fulvic acid in chronic inflammatory diseases and diabetes. *Journal of Diabetes Research*, <https://doi.org/10.1155/2018/5391014>
- Zouboulis CC, 2000. Human skin: an independent peripheral endocrine organ. *Hormone Research in Paediatrics*, 54: 230-242.

Iğdır İli Kayısı Yetiştiriciliğinde Enerji Kullanımı

Sefa ALTİKAT^{1*}, Şeyda TEMİZ¹

ÖZET: Tarımsal üretim aşamasında girdilerin belirlenerek enerji kullanım etkinliğinin belirlenmesi sürdürülebilir tarımın önemli bileşenlerinden biridir. Üretim periyodundaki enerji kullanım analizleri ile üretimin ekonomik sonuçlarını değerlendirilmek ve tarımda sürdürülebilirliği devam ettirmek amacıyla gerekli önlemleri almak mümkün hale gelmektedir. Bu araştırmanın amacı Iğdır ili Aralık ilçesinde yapılan kayısı yetiştiriciliğinde üretim periyodu sürecindeki enerji bilançosunu belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda ilçe genelinde tam sayım yöntemi kullanılarak 50 üreticiden anket yoluyla bilgiler temin edilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre il genelinde yapılan kayısı yetiştiriciliğinde toplam enerji girdisi 22 485.9 MJ ha⁻¹, enerji çıktısı ise 48 600 MJ ha⁻¹ olarak belirlenmiştir. Üretim sonunda enerji girdi/çıkıtı oranı ise 1.91 olarak tespit edilmiştir. Buna ilaveten kayısı üretiminde en fazla enerji girdisi %39.88 ile kimyasal gübre kullanımı sonucunda oluşmaktadır. Bunu %28.8 ile dizel yakıt ve % 14.71 ile pestisit kullanım takip etmektedir. Bu sonuçlara ilaveten üreticilerin en çok zorlandığı konuların başında aşılama ve budama işlemlerinin geldiği belirlenmiştir. Özellikle bölgede uzman aşıcıların bulunmaması bu konuda üreticileri çıkmaza sokmaktadır. Sonuç olarak Iğdır ilinde yapılan kayısı yetiştiriciliğinde kimyasal gübre ve ilaç kullanımının makul düzeylere çekilmesi, özellikle hasat aşamasında mekanizasyon olanaklarının iyileştirilmesi ve sulama işleminin damla sulama gibi modern tekniklerle yapılması enerji girdilerinin azalmasına büyük ölçüde katkıda bulunacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enerji kullanımı, kayısı, Iğdır

Use of Energy in Apricot Agriculture in Iğdır Province

ABSTRACT: The determination of the energy use efficiency by determining the inputs in the agricultural production stage is an important component of sustainable agriculture. Energy use analyzes provide information about the economic efficiency of production and determine the measures to be taken in sustainable agricultural production. The aim of this research determination of energy balance in the apricot production of Iğdır province. For this purpose, data were collected and calculated by means of survey form 50 apricot producers. According to obtained results total energy input and output values were determined as 22 485.9 MJ ha⁻¹ and 48 600 MJ ha⁻¹, respectively. Energy input/output ratio determined as 1.91 at the end of the production period. In addition to these results maximum energy input value observed at the use of chemical fertilizer with 39.88 %. Chemical fertilizer usage followed by diesel fuel and pesticide use with 28.8% and 14.71 %, respectively. In addition to these results, it has been determined that vaccination and pruning procedures are the most important problems of producers. In particular, the lack of specialist cooks in the region is an important problem for producers. Finally, reducing the use of chemical fertilizers and herbicides in apricot cultivation, improving the mechanization possibilities especially during the harvesting stage and modern techniques such as drip irrigation will greatly contribute to the reduction of energy inputs in Iğdır province.

Keywords: Energy using, apricot, Iğdır

¹ Sefa ALTİKAT (Orcid ID:0000-0002-3472-4424), Şeyda TEMİZ (Orcid ID:0000-0002-7019-8169), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Sefa ALTİKAT, e-mail: sefa.altikat@igdir.edu.tr

Bu çalışma Şeyda TEMİZ'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş tarihi / Received: 31.01.2019
Kabul tarihi / Accepted: 27.03.2019

GİRİŞ

Ülkemiz, uygun iklim ve toprak koşulları sayesinde hem tür ve çeşit sayısı hem de üretim miktarı bakımından dünyanın önemli meyve üreticisi ülkeleri arasında yer almaktadır. Üretilen bu meyveler arasında rengi, tadı ve aroması bakımından beğenilen ve aranan meyvelerden biri olan kayısı, sert çekirdekli meyveler grubunda yer alan yüksek solunum hızına sahip bir meyve türüdür (Özçağırın ve ark., 2004). Bilindiği gibi kayısı taze olarak tüketilmesinin yanı sıra, kurutulmuş veya dondurulmuş olarak ya da reçel, meyve suyu, marmelat, jöle ve nektar ürünleri olarak da tüketilmektedir. Kayısı çekirdeği ise yağ ve ilaç sanayinde üretiminde, kozmetik ürünlerde ve aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Türkiye istatistik kurumunun 2018 yılı verilerine göre Iğdır ilinde 256.540 adet meyve veren ağaç bulunmakta olup ağaç başına kayısı verimi ise 141 kg'dır. Iğdır ilinde yetiştirilen kayısıların %85'lik kısmını Şalak, geriye kalan %15'lik kısmını ise Ordubat, Teberze ve Teyvent (Ağırık) çeşitleri oluşturmaktadır (TÜİK, 2019).

Tarımsal üretimde üreticiler kullandıkları girdilerin enerji eşdeğerini sayısal olarak bilmediklerinden gereğinden fazla girdi enerjisi kullanmaktadır. Bu da üretim maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle üretim girdilerinin belirlenerek, enerji analizinin yapılması, üretimin sürdürülebilirliği için önem arz etmektedir. Enerji analizinin kullanımı, tarımsal üretim sistemindeki enerji akışı sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca enerji analizi, enerjinin verimliliğini artırmak ve enerji girdisini azaltmak için oldukça efektif bir şekilde kullanılmaktadır (Pervanchon ve ark., 2002).

Diğer tarımsal ürünlerde olduğu gibi kayısı tarımında da yüksek oranda enerji ve insan iş gücüne ihtiyaç duyulmaktadır. Tarımsal mekanizasyon sayesinde bir taraftan daha az

insan iş gücüyle daha kaliteli ve daha ucuz üretim yapılırken, diğer taraftan işlerin kolay, zevkli ve kısa sürede yapılması sağlanmaktadır.

Günümüzde birçok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de tarımsal üretimde enerji bilançosunun belirlenmesi amacıyla çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Tarımsal ürünlerin üretiminde enerji girdi ve çıktı analizine ilişkin yapılan çalışmalarda iklim koşulları, yıllık yağış ve sıcaklık değişimleri, toprak özellikleri ve su kullanımı gibi etmenler, verimi önemli düzeyde etkilediğinden, üretim işlemlerinde kullanılan enerji girdileri ile tohum verimi arasında belirgin bir fark gözlenmektedir (Riello, 2006).

Dilay ve ark., (2010) Karaman ili elma (*Malus communis* L.) üretiminde enerji bilançosunun belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmalarında Karaman il merkezi ile ilçelerinde bulunan toplam 67 elma üreticisinden anket yöntemi ile elde edilen verileri değerlendirmişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre; elma üretiminde toplam enerji girdisi 38.840 MJ ha⁻¹, toplam enerji çıktısı ise 99.080 MJ ha⁻¹ olarak belirlenmiştir. Araştırmada enerji kullanım etkinliği ise 2.33 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Gündoğmuş (2006) Malatya yöresinde geleneksel ve organik olarak üretilen kayısıların enerji kullanım etkinliklerini belirlemek amacıyla yaptıkları araştırmasında geleneksel tekniklerle yapılan üretimde organik üretime göre %38 oranında daha fazla enerji kullanıldığını belirlemiştir. Araştırmada organik tarım koşullarında yapılan üretimdeki enerji oranı 2.22 iken geleneksel üretim tekniklerinde bu oran 1.45'e gerilemiştir.

Malatya yöresinde kayısı üretimindeki enerji kullanım etkinliği ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada üretim periyodu boyunca yapılan çalışmalar sonucunda enerji girdi/çıktı oranı 3.37 ve net enerji oranı ise 2.37 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada toplam enerji girdisi 22.341MJ ha⁻¹, toplam enerji çıktısı ise

75.265 MJ ha⁻¹ olduğu belirlenmiştir (Gezer ve ark., 2003).

Şeftali üretiminde enerji bilançosunun belirlenmesine yönelik Isparta koşullarında yürütülen araştırmada üretim sürecinde en yüksek enerji tüketiminin %37.51 ile dizel yakıt kullanımında olduğunu bunu %26.46 ile kimyasal gübre kullanımının takip ettiği belirtilmiştir. Enerji girdi/çıktı oranının 1.52 ve enerji verimliliğinin ise 0.80 MJ ha⁻¹ olarak belirlendiği araştırmada makine gücü ve sulama suyu girdilerinin enerji eşdeğerleri diğer uygulamalara göre daha düşük bulunmuştur (Gökdoğan, 2011).

Bu araştırmanın amacı Iğdır ilinde kayısı tarımında üretim periyodu boyunca enerji kullanım durumunu belirlemek ve elde edilen verilerden yola çıkılarak enerji bilançosunu hesaplamaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın materyalini Iğdır ili Aralık ilçesinde kayısı üretimi yapan işletmeler oluşturmaktadır. Araştırmaya başlamadan önce çiftçi kayıt sistemi verileri incelenmiş ve ilçe genelinde 50 adet kayısı üreticisi olduğu tespit edilmiş ve tam sayım yöntemi (Güneş ve Arıkan, 1988; Çiçek ve Erkan, 1996) ile anketler

yapılmıştır. Üreticilere yöneltilen anketlerde; sosyo-ekonomik durum, enerji tüketimi, makine kullanımı, yakıt tüketimi, gübreleme ve kimyasal kullanımı hakkında sorular yöneltilmiş ve elde edilen sonuçların ortalama değerleri dikkate alınarak üretim periyodundaki enerji tüketimleri belirlenmiştir (Dilay ve ark., 2010, Gökdoğan, 2011).

Üretim periyodunda kullanılan elektrik, yakıt, yağ, petrol ürünleri, doğal gaz ve biokütle gibi enerjiler doğrudan enerji girdisi; insan ve hayvan iş gücü, tarım alet/makinaları, gübre, tarım ilaçları, sulama ve tohumluk üretimi için tüketilen enerji miktarları ise dolaylı enerji girdisi olarak tanımlanmaktadır (Ekinci ve ark., 2005). Bu araştırmada da elektrik ve yakıt kullanımı doğrudan, insan iş gücü, toprak işleme, tarım ilaçları ve gübreler ise dolaylı enerji girdileri olarak dikkate alınmıştır. Toplam enerji girdisi doğrudan ve dolaylı enerji girdilerinin toplamı olarak hesaplanmıştır. Hasattan elde edilen meyve ve çekirdeği enerji çıktısı olarak değerlendirilen araştırmada enerji girdi/çıktı oranı yapılan hesaplamalar sonucu belirlenmiştir. Araştırmada kullanılan enerji parametreleri Çizelge 1’de enerji eşitlikleri ise Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Enerji parametreleri ve tanımları

Parametreler	Tanımlama	Birim
Doğrudan enerji girdileri (E _d)	Yakıt, elektrik	MJ/ha/yıl
Dolaylı enerji girdileri (E _i)	Makine+gübre+pestisit vs	MJ/ha/yıl
Toplam enerji girdisi (E _t)	E _t =E _d +E _i	MJ/ha/yıl
Enerji çıktısı (E _o)	Hasat edilen üründen alınan enerji	MJ/ha/yıl
Enerji girdi/çıktı oranı (E _i /E _o)	E _o /E _t	-

Çizelge 2. Enerji eşitlikleri

Ekipman	Enerji etkinliği (MJ birim ⁻¹)	Referans
İnsan iş gücü (h)	1.96	Singh ve ark., 2002
Makine kullanımı (h)	62.7	Singh ve ark., 2002
Gübreleme (kg)		
Nitrojen	60.6	
Fosfor	11.1	Singh ve ark., 2002
Potasyum	6.7	
Ahır gübresi (kg)	0.3	

Çizelge 1. Enerji parametreleri ve tanımları (devam)

Pestisit kullanımı		
Fungusit	92	Hessel, 1992
Herbisit	238	
İnsektisit	199	
Dizel yakıt (l)	56.31	Singh ve ark., 2002
Elektrik (kWh)	11.93	Singh ve ark., 2002
Sulama suyu (m ³)	0.63	Yaldız ve ark., 1993
Çıktılar (kg)		
Meyve	1.90	Singh ve ark., 2002
Çekirdek	9	Gezer, 2003

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan anket sonuçlarına göre İğdır ili kayısı yetiştiriciliğinde üretim periyodu sürecinde insan iş gücü 480 saat ha⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu iş gücünün enerji girdi eş değeri 940.8 MJ'e karşılık gelmektedir. Buna ilaveten hasat döneminde mekanizasyon olanaklarının kullanılmaması sonucunda yoğun bir zaman kaybı olduğu yapılan anketlerde ortaya çıkmaktadır. Üreticiler hasat periyodunda 325 saat ha⁻¹ değerinde bir zaman periyodunda hasat işlemini tamamlamaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda hasat dönemindeki zamanın enerji eş değeri 637 MJ ha⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).

Üretim periyodunda makine kullanımı bir hektarlık alanda 18 saat ile sınırlı kalmıştır.

Çizelge 3. Enerji tüketimi ve enerji girdi/çıktı ilişkisi

Enerji Girdisi	Birim alan başına değer (ha)	Enerji eşdeğeri (MJ birim ⁻¹)	Toplam enerji eşdeğeri (MJ)	Toplam enerji girdisindeki oranı (%)
İnsan iş gücü (h)	480	1.96	940.8	4.18
Hasat (h)	325	1.96	637	2.83
Makine kullanımı (h)	18	62.7	1128.6	5.02
Toprak işleme	5	62.7	313.5	1.39
Taşıma	1.4	62.7	87.88	0.39

Kayısı yetiştiriciliğinde üretim periyodunda kimyasal ve organik gübre kullanımı ile ilgili enerji girdi değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde üretim periyodunda kimyasal gübre olarak nitrojen ve fosfor kullanımının yaygın olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan anket sonuçlarına göre üreticiler bir hektarlık alan için toplam 140 kg

Anket sonuçlarında makine kullanım süresinin toprak işleme, çapalama ve kimyasal ilaçlama aşamalarında olduğu tespit edilmiş olup bu işlemin enerji eşdeğeri 1128.6 MJ ha⁻¹ değerinde kalmıştır. Üreticiler toprak işleme aşamasında ortalama 5 saat zaman harcamakta ve bu da üretim sürecinde 313.5 MJ ha⁻¹ değerinde bir enerji girdisine neden olmaktadır. Meyvelerin bahçeden toplandıktan sonra ya depolara ya da doğrudan satış yerlerine nakliyeleri ortalama 1.4 saat sürmekte olup bu sürenin enerji eşdeğeri 87.78 MJ ha⁻¹ düzeyindedir. Araştırmada insan iş gücü, hasat, makine kullanımı, toprak işleme ve taşıma işlemlerinin kayısı üretimindeki toplam enerji girdisindeki payı %13.81 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).

nitrojen ve 42 kg fosfor gübresi kullanmaktadır. Bu gübrelerin enerji eşdeğerleri ise nitrojen gübresi için 8484, fosfor gübresi için ise 466.2 MJ ha⁻¹'dir. İldeki kayısı yetiştiriciliğinde ahır gübresi kullanımı ise üretim periyodu boyunca ortalama 1500 kg ha⁻¹ olup enerji eş değeri 450 MJ ha⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4. Gübre kullanımının enerji eşdeğerleri

Enerji Girdisi	Birim alan başına değer (ha)	Enerji eşdeğeri (MJ birim ⁻¹)	Toplam enerji eşdeğeri (MJ)	Toplam enerji girdisindeki oranı (%)
Nitrojen	140	60.6	8484	37.73
Fosfor	42	11.10	466.2	2.07
Potasyum	-	6.7	-	-
Ahr gübresi (kg)	1500	0.3	450	2

İğdır ilinde kayısı yetiştiriciliğinde pestisit kullanımı ve enerji eşdeğerleri Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde üretim periyodunda en yaygın insektisitlerin kullanıldığı ve bunu fungusitlerin takip ettiği ve herbisit kullanımının olmadığı anlaşılmıştır. Üreticiler yabancı ot sorununu mekanik mücadele yöntemleri ile çözmeye çalışmıştır. Yapılan anket sonuçlarına göre; bir hektarlık alanda

ortalama 0.9 kg insektisit ve 34 kg fungusit kullanıldığı ve bu ilaçların enerji eş değerlerinin de insektisit için 179.1 MJ ha⁻¹, fungusit için ise 3128 MJ ha⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Araştırmada zararlılar ile mücadele amaçlı kimyasal kullanımının toplam enerji girdisindeki payının %14.71 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Bu oranın %13.91'i fungusit, %0.8'i ise insektisit kullanımından oluşmaktadır.

Çizelge 5. Pestisit kullanımının enerji eş değerleri

Enerji Girdisi	Birim alan başına değer (ha)	Enerji eşdeğeri (MJ birim ⁻¹)	Toplam enerji eşdeğeri (MJ)	Toplam enerji girdisindeki oranı (%)
İnsektisit	0.9	199	179.1	0.8
Fungusit	34	92	3128	13.91
Herbisit	-	238	-	-

Üretim periyodunda kullanılan dizel yakıt, elektrik ve sulama suyuna ait enerji değerleri Çizelge 6'da verilmiştir. Yapılan anketlerde üretim sürecinde elektrik kullanılmadığı tespit edilmiştir. Buna sulama işleminin çoğunlukla karık sulama yöntemi kullanılarak yapılmasının

katkısı büyüktür. Üreticiler üretim periyodunda bir hektarlık alanda toplam 115 litre yakıt ve 310 m³ sulama suyu kullanmaktadır. Kullanılan yakıtın enerji eş değeri 6475.6 MJ ha⁻¹ ve suyun enerji eşdeğeri ise 195.3 MJ ha⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6. Yakıt, elektrik ve sulama suyuna ait enerji eş değerleri

Enerji Girdisi	Birim alan başına değer (ha)	Enerji eşdeğeri (MJ birim ⁻¹)	Toplam enerji eşdeğeri (MJ)	Toplam enerji girdisindeki oranı (%)
Dizel yakıt (l)	115	56.31	6475.6	28.8
Elektrik (kWh)	-	11.93	-	-
Sulama suyu (m ³)	310	0.63	195.3	0.87

Üretim periyodundaki toplam enerji girdilerinin oransal dağılımları Çizelge 7'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kayısı üretiminde en fazla enerji girdisi %39.88 ile kimyasal gübre kullanımı sonucunda oluşmaktadır. Bunu %28.8 ile dizel yakıt ve %14.71 ile pestisit kullanım takip etmektedir. Kayısıda meyve ve çekirdek verimleri dikkate alınarak hesaplanan enerji çıktıları çizelge 8'de verilmiştir. Buna göre

meyve verimi sonucu elde edilen enerji değeri 34.200 MJ ha⁻¹ iken bu değer çekirdek veriminde 14.400 MJ ha⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tüm üretim periyodunda bir hektarlık alanda elde edilen enerji çıktısı 48.600 MJ ha⁻¹ olarak hesaplanmıştır. İğdır ili kayısı yetiştiriciliğindeki net enerji bilançosu değerleri incelendiğinde üretim periyodundaki enerji girdi/çıktı oranı 1.91 değerinde bulunmuştur (Çizelge 9).

Çizelge 7. Üretim periyodu boyunca toplam enerji girdi oranları

Enerji Girdisi	Toplam enerji girdisindeki oranı (%)
İnsan iş gücü (h)	4.18
Hasat (h)	2.83
Makine kullanımı (h)	5.02
Toprak işleme	1.39
Taşıma	0.39
Nitrojen	37.73
Fosfor	2.07
Potasyum	-
Ahır gübresi (kg)	2
İnsektisit	0.8
Fungisit	13.91
Herbisit	-
Dizel yakıt (l)	28.8
Elektrik (kWh)	-
Sulama suyu (m ³)	0.87
Toplam	100

Çizelge 8. Kayısı üretimindeki enerji çıktıları

Enerji Çıktısı	Verim (kg ha ⁻¹)	Enerji eşdeğeri (MJ ha ⁻¹)	Toplam enerji eşdeğeri (MJ ha ⁻¹)
Kayısı verimi	16 000	1.9	34 200
Çekirdek verimi	1800	9	14 400

Çizelge 9. Kayısı üretimindeki enerji bilançosu

Toplam enerji girdisi (MJ ha ⁻¹)	Toplam enerji çıktısı (MJ ha ⁻¹)	Enerji çıktı/girdi oranı
22 485.9	48 600	1.91

SONUÇ

Günümüzde kaynakların gitgide azalması nedeniyle üretim maliyetlerinde hızlı bir artış meydana gelmekte, bu da hem üreticiyi hem de tüketiciyi olumsuz yönde etkilemektedir. Buna ilaveten, nüfustaki hızlı artış insanların beslenme ihtiyaçlarının da artmasına neden olmaktadır. Tarıma açılacak yeni arazilerin yok denecek kadar az olması nedeniyle artan nüfusun beslenme ihtiyacını karşılanması için birim alandan maksimum verim elde edilmesinin yanı sıra bunun minimum enerji tüketimi ile gerçekleştirilmesi ve doğal bir kaynak olan toprağın da kalite kriterlerini bozmadan sağlanması oldukça önem arz etmektedir. Tarımsal üretim aşamasındaki enerji tüketimi, üründen ürüne olduğu gibi bölgeden bölgeye de değişkenlik göstermektedir.

Yapılan bu çalışmada İğdır ilinde yapılan kayısı yetiştiriciliğinde kullanılan enerji bilançosu değerlendirilmiştir. Araştırma sonuçları incelendiğinde maksimum enerji tüketiminin gübre kullanımında olduğu belirlenmiştir. İl genelinde yapılan üretimde kimyasal gübre uygulamasının yoğun şekilde olması sonucu üretimin bu kalemde kullanılan enerji girdisinin de artmasına neden olmuştur. Bu noktada organik gübre kullanımının tarımsal üretimde ne kadar önemli olduğu bir kez daha ön plana çıkmaktadır. Üretim aşamasında bir diğer girdi kalemini tarımsal mücadele yöntem ve ürünleri oluşturmaktadır. Üreticiler yüksek verim elde etmek amacıyla aşırı düzeyde ilaçlama yapmaktan kaçınmamaktadır. Bu da enerji girdisinin artmasına yol açmaktadır. Ayrıca; bu tarz bir üretim anlayışında

meyvelerdeki pestisit kalıntı miktarında da hatırı sayılır düzeyde bir artış meydana gelmekte ve insan sağlığı da ciddi anlamda tehlikeye atılmaktadır.

İl genelinde birçok üretici bahçelerini geleneksel sulama yöntemlerinden biri olan karık sulama yöntemiyle sulamaktadır. Bu yöntem ile yapılan aşırı ve bilinçsiz sulama nedeniyle hem toprakta tuzluluk problemi oluşmakta hem de su kaynakları israf edilmektedir. Bu durum, il genelinde tüm üretim alanlarında gözlenmektedir. Bu sorunun aşılması damla sulama yöntemlerinin il genelinde yaygınlaştırılması ile sağlanabilir.

Yapılan anketlerde üreticilerin en çok zorlandığı konuların başında aşılama ve budama işlemlerinin geldiği belirlenmiştir. Özellikle aşılamaı etkili bir şekilde yapabilen aşıcıların bulunmaması bu konuda üreticileri çıkmaza sokmaktadır. Sonuç olarak Iğdır ilinde yapılan kayısı yetiştiriciliğinde kimyasal gübre ve ilaç kullanımının makul düzeylere çekilmesi, özellikle hasat aşamasında mekanizasyon olanaklarının iyileştirilmesi ve sulama işleminin damla sulama gibi modern tekniklerle yapılması enerji girdilerinin azalmasına büyük ölçüde katkıda bulunacaktır. Ayrıca üreticilerin budama ve aşılama yöntemleri hakkında bilinçlendirilmesi ile verim değerlerinin artmasına katkıda bulunacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBE-L20 [D26] kodu ile desteklenen Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR

Çiçek A, Erkan O, 1996. Tarım Ekonomisinde Araştırma ve Örneklem Yöntemleri. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 12, Ders Notları Serisi No:6, Tokat- Türkiye.

- Dilay Y, Özkan A, Aydın C, 2010. Karaman İli Elma Üretiminde Enerji Bilançosu ve Enerji Kullanım Etkinliğinin Belirlenmesi. 26. Tarımsal Mekanizasyon ve Enerji Kongresi 22-23 Eylül 2010 HATAY.
- Ekinci, K., Akbolat, D., Demircan, V., Ekinci, Ç., 2005. Determination of Energy Use Efficiency Apple Production in Isparta Province, Turkey. 3. Renewable Energy Sources Symposium, Mersin, 19-21 October.
- Gezer I, Acaroglu M, Haciseferogullari H, 2003. Use of Energy and Labour in Apricot Agriculture in Turkey. Biomass Bioenergy, 24(3):215–222.
- Gökdoğan O, 2011. Isparta İli Şeftali Yetiştiriciliğinde Enerji Girdi Çıktı Analizi. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4(2):145-155.
- Gündoğmuş E, 2006. Energy Use on Organic Farming: A Comparative Analysis on Organic Versus Conventional Apricot Production on Small Holdings in Turkey. Energy Conversion and Management, 47: 3351–3359.
- Güneş T. Arıkan A, 1988. Tarım Ekonomisi İstatistiği, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:1049, Ankara- Türkiye.
- Hessel Z, 1992. Energy and Alternatives for Fertilizer and Pesticide Use. Energy in World Agriculture, 6: 177–210.
- Özçağırın R, Ünal A, Özeker E, İsfendiyaroğlu M, 2004. Ilıman İklim Meyve türleri (Yumuşak Çekirdekli Meyveler Cilt-II) Ege Üniv. Zir. Fak. Yayın 556, İzmir, 200 s.
- Pervanchon F, Bockstaller C, Girardin P, 2002. Assessment of Energy Use in Farming Systems by Means of an Agro-Ecological Indicator: Energy Indicator. Agricultural Systems, 72:149–152.
- Riello L, 2006. Environmental Analysis of Oil Crop Production for Energy Generation. PhD. Thesis. University of Padova.
- Singh H, Mishra D, Nahar N, 2002. Energy Use Pattern in Production Agriculture of a Typical Village in Arid Zone India-Part II. Energy Convers Management, 44(7):1053-1067.
- TÜİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu. “Bitkisel Üretim İstatistikleri” <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> Son erişim tarihi: 13 Mart 2019
- Yaldiz O, Ozturk H, Zeren Y, Bascentincelik A, 1993. Energy Use in Field Crops of Turkey. Fifth International Congress of Agricultural Machinery and Energy, Kusadasi-Turkey.

The Response of CO₂ Flux to Soil Warming, Manure Application and Soil Salinity

Sefa ALTIKAT¹

Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM^{1*}

Aysun ALTIKAT²

ABSTRACT: In this research effect of different soil types (normal and saline), farmyard manure norms (2 ton/ha - 4 ton/ha), manure application techniques (surface and subsurface) and soil temperature levels (20-25°C, 25-30°C, 30-35°C, 35-40°C, 40-45°C and 45-50°C) were examined of the soil CO₂ flux on the pots at the laboratory conditions. According to obtained results, soil type (ST), manure norm (MN), manure application technique (MAT) and soil temperature (T) values changed CO₂ flux. CO₂ flux value of saline soil condition smaller than the normal soil condition. As an expected result, increased the manure amount increased the CO₂ flux from soil to atmosphere. However, CO₂ flux on the condition that subsurface manure application was less than surface manure application. CO₂ flux values at the high soil temperatures were more than low soil temperature conditions. According to the interaction (T*ST, T*MN and T*MAT) results were not statistically significant. Soil CO₂ flux were affected by gradually increasing of temperature.

Keywords: CO₂ flux, farmyard manure, saline soil, soil respiration, temperature

¹ Sefa ALTIKAT (Orcid ID: 0000-0002-4930-975X), Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM (Orcid ID: 0000-0002-1593-4725), Iğdir University, Agriculture Faculty, Biosystem Engineering, Iğdir, Turkey

² Aysun ALTIKAT (Orcid ID: 0000-0001-9774-2905), Iğdir University, Engineering Faculty, Environmental Engineering, Iğdir, Turkey

*Correspondence: Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM, e-mail: kaan.kucukerdem@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

There are a few main factors effecting soil CO₂ flux such as soil organic matter content, soil type, soil tillage and management systems, root respiration etc. Soil compaction, soil moisture, temperature, and fertilization also effect CO₂ flux from soil to the atmosphere. In addition, global warming close interaction with amount of CO₂ into the atmosphere (Van Groenigen et al., 2014). Decomposition of soil organic matter cause CO₂ flux (Kuzyakov 2002; Fender et al., 2013). CO₂ flux can also be named as soil respiration or basal respiration (Jassal et al., 2004). Fertilization especially N fertilization accelerate CO₂ flux due to effect root development (Shao et al., 2013) and microbial activity (Yan et al., 2010). This situation cannot be acceptable all the soil conditions. Some of the researchers stated that N fertilization either increase or decrease of soil carbon amount (Yan et al., 2010; Ni et al., 2012; Ding et al., 2010).

The application of farmyard manure into the soil increase level of CO₂ flux (Fangueiro et al., 2008). Farmyard manure can be applied in two different methods. The first of this method is surface manure application that manure lay on the soil surface. The second method is subsurface application that manure mixed with soil approximately 15 cm soil depth with a farm machinery such as rotary tiller. In this way manure both decomposed and lay on subsurface of the soil homogeneously (Fangueiro et al., 2008). Liquid manure application within the soil is another application method. According to some of the researchers, liquid farmyard application within the soil decreased N transport (Daverede et al., 2004). In addition, liquid farmyard manure application caused less NH₃ flux from soil to atmosphere compare to the others application methods (Misselbrook et al., 1996).

Soil temperature and soil moisture affect to soil CO₂ flux due to affect microbial activity

directly (Risk et al., 2002). There are a lot of experimental research about effects of soil temperature and moisture content on the CO₂ flux (Lloyd and Taylor 1994). There is a positive relation between soil temperature and CO flux. Soil respiration amount increased with increase the soil temperature approximately 20% (Kirschbaum 1995; Rustad et al., 2001). William et al. (1994) stated that there is a positive linear correlation between soil temperature and CO₂ flux, but this relation was not observed with soil moisture content. They observed a decrease level of CO₂ flux on the condition that high soil moisture content. Similarly, Lou et al. (2003) observed soil CO₂ flux more affected by soil temperature, than soil moisture content and amount of organic matter. Lu et al. (2008) reported that the increase of soil temperature by -2 to +2 °C increased the amount of soil respiration and as a result of this situation decomposition of the soil organic matter increased. Another factor that affected soil CO₂ flux is salinity. Xie et al. (2009) reported that in the saline soil condition soil CO₂ flux less (0.3-3 mmol/m²/s) than normal soil condition. The reason of this result is inorganic and non-biological process into the saline soil condition.

The aim of this research examines effects of soil type, manure amount and application methods and levels of soil temperature on the soil CO₂ flux from soil to the atmosphere in the laboratory condition.

MATERIAL AND METHODS

In this study two different types soil (normal and saline), two different farmyard manure norms (2 ton/ha and 4 ton/ha), two different manure application methods (surface and subsurface) and five different soil temperature ranges (20-25°C, 25-30°C, 30-35°C, 35-40°C, 40-55°C, 45-50°C) were examined at the laboratory conditions.

Saline and normal type soil samples provided East of Iğdır pasture and West of Iğdır pasture, Turkey respectively. East of Iğdır, pasture has saline soil properties. In this region soils have salinity properties as a result of wrong field application such as excess irrigation, conventional agriculture etc. The properties of the soil that used laboratory experiments were given in Table 1. Before the experiments soil samples were sieved by sieving machinery at the

50Hz. At the end of the sieved, <1mm, and >8 mm aggregate size eliminated out of the soil samples because this particle size groups not appropriate for seed-bed condition (Eghball et al., 1993). Aggregate size between 1 mm and 8 mm were added into the pot and used in the experiments. Fermented cattle farmyard manure was used in the experiments at the amount of 2-4 t/ha. Some of the farmyard manure properties were given in Table 2.

Table 1. Properties of soil samples

Soil properties	Normal soil	Saline soil
Soil texture	Clay-loam	Clay-loam
CaCO ₃	6.53%	10.2%
EC	0.0054 dS/m	1.228 dS/m
pH	8	9.3

EC: Electrical conductivity

Table 2. Chemical content of the farmyard manure

Properties	Values
Organic matter	352 g/kg
pH	7.2
EC	3.4 dS/m
N	16 g/kg
P	8.2 g/kg
K	6.9 g/kg
Ca	65 g/kg
Mg	5.8 g/kg

The manure used in the experiments was applied two different application methods as surface and sub-surface. Manure had been homogenously layed on the soil surface as surface application method. In the subsurface application manure layed on the 10 cm soil depth and then mixture with a paddle.

A flex type temperature resistance used in the laboratory experiments. The resistance layed on the soil surface approximately 15 cm soil depth. The electronic control unit was used for blocked temperature fluctuation thus

experiments conducted on the stable temperature value. In the study, automated ACE and Soil CO₂ Exchange System (ADC BioScientific Ltd. Global House Geddings Road Hoddesdon Herts EN11 0NT England) was used for determining the CO₂ flux meter. The resistance equipped with electronic control unit and soil CO₂ flux meter are given in Figure 1. Technical information of CO₂ flux meter is given in Table 3. Also, volumetric soil moisture percentage (%) and temperature (°C) were simultaneously measured via device sensors.

CO₂ flux device

Temperature resistance and ECU

Figure 1. CO₂ flux meter, temperature resistance and electronic control unit**Table 3.** Technical information of CO₂ fluxmeter

Technical Specifications	Unit
Measurement of CO ₂	Standard range: (Molar) approximately 40.0 μmols/m ³ .
Measurement of PAR	0-3000 μmols/m ² /s Silicon photocell
Measurement of soil temperature	6 selectable inputs for thermistors
Measurement of soil moisture	4 selectable inputs for industry standard sensors
Flow control to chamber	200 -5000 ml/min ¹ (137-3425 μmols.s ⁻¹)
Chamber volume	Closed type 2.6 l/ Open type 1.0 l
Chamber diameter	230 mm

Statistical Analysis

Analysis of variance (ANOVA) was used to assess the significance of each treatment on soil properties and CO₂ fluxes and O₂ content. Means were compared when the F-test for treatment was significant at 5% level by using Duncan's Multiple Range Tests.

RESULTS AND DISCUSSION

Soil CO₂ flux was affected by soil type, farmyard manure norm, manure application techniques and soil temperature statistically highly significant ($p < 0.001$), but this trend was not observed interaction values (Table 4).

Effects of soil temperature on the CO₂ flux was observed statistically significant. Through experimental periods determined a linear interaction between CO₂ flux and soil temperature. While in the initial temperature conditions (20-25 °C) CO₂ flux assigned as 1.173 μmol/m²/s, CO₂ flux gradually raised up according to higher soil temperature conditions. When the soil temperature had been reached the maximum level (45-50 °C) CO₂ flux from soil to atmosphere determined as 6.62 μmol/m²/s

(Figure 2). Ratio of percentage change of soil CO₂ flux with temperature was 82.28%. There are a lot of scientific research about effects of soil temperature on the CO₂ flux. In these researches has been found increase of soil temperature increased CO₂ flux. For example; Wei et al. (2014) researched effects of land slope, soil temperature and moisture content on the CO₂ fluxes. According to obtained results, soil temperature accelerated CO₂ flux from soil to atmosphere. Trumbore (2000) stated that there is a linear correlation between the soil temperature and CO₂ flux. In addition, Fang and Moncrieff (2001) concluded that CO₂ flux at the high soil temperature condition was more than normal temperature at the rate of 144%. Soil moisture more effective than soil temperature on the CO₂ flux (Xu and Qi 2001). Stubble on the soil surface is another important factor for CO₂ flux. Stubble of the soil surface blocks sun rays and thus soil surface is not warm and leads to less CO₂ flux (Parkin and Kaspar 2003).

In many studies, it is emphasized that CO₂ emission is greatly influenced by seasonal temperature changes (Franzluebbers et al., 2002;

Raich and Tufekcioglu 2000; Rochette et al., 1991). Akinremi et al. (1999) stated that CO₂ flux values which determined afternoon more than in the morning.

Farmyard manure can be either layed on the soil that named as surface application with manure spreader machinery or mixtured into the soil named as sub-surface application with different farm machinery such as rotary tiller, cultivator etc. In the laboratory there are significant different on the CO₂ flux between surface and sub-surface manure applications. CO₂ fluxes were 4.303 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ and 2.426 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ surface and subsurface applications, respectively. These results showed similarities Smith et al. (2012)'s results according to

application of manure. CO₂ flux on the surface manure application were bigger than subsurface manure application approximate 50% (Table 4).

As an expected result, CO₂ flux increased with increasing manure norm. CO₂ flux determined as 2.754 and 3.975 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ for 2 ton/ha and 4 ton/ha manure norm, respectively. Ozlu and Kumar (2018) indicated that higher manure rates resulted in higher CO₂ flux compared to lower rates of manure. When examined effects on soil type on the CO₂ flux, maximum CO₂ flux values were observed at the normal type soil with 3.758 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ and minimum values determined at the saline soil conditions with 2.971 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (Table 4).

Table 4. Variance analysis according to the factors

Factors		F	P			
Main Factors	Soil temperature (T)	18.235	0.000**			
	Soil type (ST)	3.782	0.05 *			
	Manure norm (MN)	9.108	0.006**			
	Manure Application Technic (MAT)	21.501	0.000**			
Interactions	(T) * (ST)	0.269	0.926 ns			
	(T) * (MN)	0.588	0.709 ns			
	(T) * (MAT)	0.479	0.789 ns			
Temperature						
CO ₂ flux	20-25 °C	25-30 °C	30-35 °C	35-40 °C	40-45 °C	45-50 °C
	1.173 c	1.401 c	2.350 c	3.935 b	4.705 b	6.620 a
Soil Type		CO ₂ flux				
Normal		3.758 a				
Saline		2.971 b				
Manure Norm		CO ₂ flux				
2 t/ha		2.754 b				
4 t/ha		3.975 a				
Manure Application Technic		CO ₂ flux				
Surface		4.303 a				
Subsurface		2.426 b				

ns: nonsignificant, *: statistically significant ($P < 0.05$), **: statistically highly significant ($P < 0.01$).

Soil CO₂ fluxes were affected by soil type in the study. Soil CO₂ flux were observed 3.758 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, and 2.971 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ in normal soil and saline soil, respectively. Houska et al. (2017) and Maucieri et al. (2017) stated that radioactively active greenhouse gas like CO₂ and N₂O affected by saline soil and moisture

conditions. Drying and excess salt limit microbial activity by osmotic stress (Smith et al., 2003; Yemadje et al., 2016). Heterotrophic soil microorganism's activity is restricted by ion toxicity (Rath et al., 2016) and osmotic stress (Setia et al., 2011) and thus reduce CO₂ flux.

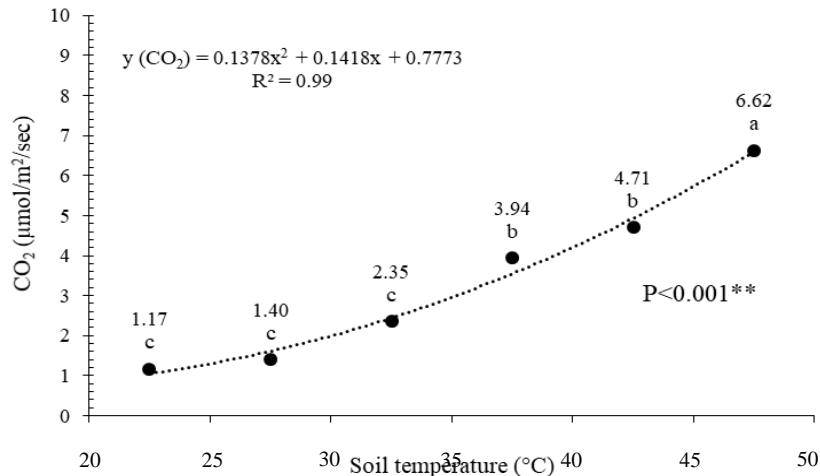
The Response of CO₂ Flux to Soil Warming, Manure Application and Soil Salinity

Figure 2. Changes in CO₂ flux depending on soil temperature

Changes in CO₂ flux according to the soil temperature, soil type, manure norm and manure application technics are given in Figure 3.

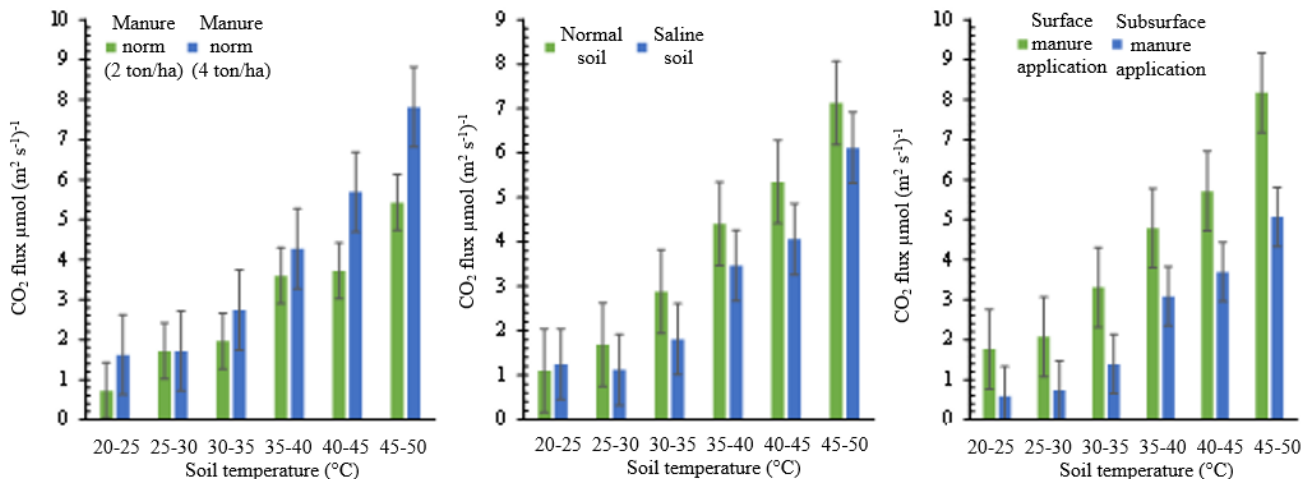


Figure 3. Effects of manure norm, soil type and manure application technic on soil CO₂ flux

Soil CO₂ flux from soil to atmosphere is a significant subject not only soil carbon due to caused decrease carbon into the soil but also global warming (Parkin and Kaspar 2003). It is highly important subject find out more information about loss of carbon for determination amount of carbon into the soil (Parkin et al., 1996; Paustian et al., 1997).

Soil organic carbon content generally changes with soil moisture content and soil temperature with directly proportional and inversely proportional, respectively (Trumbore 2000). In addition soil type, manure application, soil texture, soil moisture and temperature affect

soil organic matter content (Davidson et al., 2000).

Farm-yard manure is an important source of greenhouse gases such as CH₄, NO₂ and CO₂. A large proportion of the CH₄ and CO₂ gases in the atmosphere has been emitted from animal manure. This rate was determined as 34% (IPCC, 2001). However, type of farm-yard manure can also cause differences in CO₂ emissions rate. Sebastian et al. (2013) determined a significant difference between sheep and cattle manure on the CO₂ flux rate. In the study CO₂ flux values determined as 61.3 and 4.7 ton/year for sheep and cattle manure, respectively.

CONCLUSION

A laboratory study was conducted to monitor the impacts of soil temperature, manure norm, soil type and manure application technic on soil CO₂ fluxes. Results of this study showed that increase in soil temperature increase in soil CO₂ flux. Soil CO₂ flux affected by soil type and the flux at saline soil less than normal soil conditions. Increased the manure norm increase CO₂ flux, surface manure application causes more CO₂ flux all the soil conditions.

REFERENCES

- Akinremi OO, McGinn SM, McLean HDJ, 1999. Effects of soil temperature and moisture on soil respiration in barley and fallow plots. *Canadian Journal of Soil Science*, 79: 5–13.
- Daverede IC, Kravchenko AN, Hoelt RG, Nafziger ED, Bullock DG, Warren JJ, Gonzini LC, 2004. Phosphorus runoff from incorporated and surface applied liquid swine manure and phosphorus manure. *Journal of Environmental Quality*, 33: 1535 – 1544.
- Davidson EA, Trumbore SE, Amundson R, 2000. Biogeochemistry: soil warming and organic carbon content. *Nature*, 408: 789–790.
- Ding W, Yu H, Cai Z, Han F, Xu Z, 2010. Responses of soil respiration to N fertilization in a loamy soil under maize cultivation. *Geoderma*, 155: 381–389.
- Eghball B, Mielke LN, Calvo GA, Wilhelm WW, 1993. Fractal description of soil fragmentation for various tillage methods and crop sequences. *Soil Science Society of America Journal*, 57:1337–1341.
- Fang C, Moncrieff JB, 2001. The dependence of soil CO₂ efflux on temperature. *Soil Biology and Biochemistry*, 33: 155–165.
- Fangueiro D, Senbayran M, Trindade H, Chadwick D, 2008. Cattle slurry treatment by screw press separation and chemically enhanced settling: effect on greenhouse gas emissions after land spreading and grass yield. *Bioresource Technology*, 99: 7132 – 7142.
- Fender AC, Gansert D, Jungkunst HF, Fiedler S, Beyer F, Schutzenmeister K, Thiele B, Valtanen K, Polle A, Leuschner C, 2013. Root-induced tree species effects on the source/sink strength for greenhouse gases (CH₄, N₂O and CO₂) of a temperate deciduous forest soil. *Soil Biol Biochemistry*, 57: 587–597.
- Franzuebbers AJ, 2002. Soil organic matter stratification ratio as an indicator of soil quality. *Soil and Tillage Research*, 66(2): 95-106.
- Houska T, Kraus D, Kiese R, Breuer L, 2017. Constraining a complex biogeochemical model for CO₂ and N₂O emission simulations from various land uses by model-data fusion. *Biogeosciences*, 14 (14): 3487–3508.
- IPCC, 2001. Guidelines for national greenhouse gas inventories, Volume 4: Agriculture, forestry and other land use, chapter 10 emissions from livestock and manure management, on line at http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/4_Volume4/V4_10_Ch10_Livestock.pdf (accessed at 10/06/2013).
- Jassal RS, Black TA, Drewitt GB, Novak, MD, Gaumont-Guay D, Nesic Z, 2004. A model of the production and transport of CO₂ in soil: predicting soil CO₂ concentrations and CO₂ efflux from a forest floor. *Agricultural and Forest Meteorology*, 124:219– 236.

- Kirschbaum MUF, 1995. The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage. *Soil Biology and Biochemistry*, 27: 753–760.
- Kuzyakov Y, 2002. Review: factors affecting rhizosphere priming effects. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165: 382–396.
- Lloyd J, Taylor JA, 1994. On the temperature dependence of soil respiration. *Functional Ecology*. 8: 315–323.
- Lou, Y.S., Li, Z., Zhang, T.L., 2003. Soil CO₂ flux in relation to dissolved organic carbon, soil temperature and moisture in a subtropical arable soil of China. *Journal of Environmental Sciences*, 15(5):715-20.
- Lu X, Cheng G, Xiao F, Fan J, 2008. Modeling effects of temperature and precipitation on carbon characteristics and GHGs emissions in Abies fabric forest of subalpine. *Journal of Environmental Sciences*, 20(3): 339-46.
- Maucieri C, Zhang Y, McDaniel MD, Borin M, Adams MA, 2017. Short-term effects of biochar and salinity on soil greenhouse gas emissions from a semi-arid Australian soil after re-wetting. *Geoderma*, 307: 267–276.
- Misselbrook TH, Laws JA, Pain BF, 1996. Surface application and shallow injection of cattle slurry on grassland: Nitrogen losses, herbage, yield and nitrogen recoveries. *Grass and Forage Science*, 51: 270 – 277.
- Ni K, Ding WX, Cai ZC, Wang YF, Zhang XL, Zhou BK, 2012. Soil carbon dioxide emission from intensively cultivated black soil in Northeast China: nitrogen fertilization effect. *Journal of Soils Sediements*, 12: 1007–1018.
- Parkin T, Kaspar T, 2003. Temperature controls on diurnal carbon dioxide flux: implications for estimating soil carbon loss. *Soil Science Society of America Journal*, 67:1763–1772.
- Parkin TB, Doran JW, Franco-Vizcaino E, 1996. Field and laboratory tests of soil respiration. p. 231–245. In J.W. Doran and, A.J. Jones (ed.) *Methods for Assessing Soil Quality*. SSSA Spec. Pub. 49. SSSA, Madison, WI.
- Paustian K, Collins HP, Paul EA, 1997. Management controls on soil carbon. p. 51–72. In E.A. Paul, K. Paustian et al. (ed.), *Soil Organic Matter in Temperate Agroecosystems*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Raich JW, Tufekcioglu A, 2000. Vegetation and soil respiration: correlations and controls. *Biogeochemistry*, 48:71–90.
- Rath KM, Maheshwari A, Bengtson P, Rousk J, 2016. Comparative toxicity of salts to microbial processes in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 82 (7): 2012–2020.
- Risk D, Kellman L, Beltrami H, 2002. Carbon dioxide in soil profiles: production and temperature dependence. *Geophysical Research Letters*, 29 (6): 11-1/11-4.
- Rochette P, Desjardins, RL, Pattey E, 1991. Spatial and temporal variability of soil respiration in agricultural fields. *Canadian Journal of Soil Science*, 71:189–196.
- Rustad LE, Campbell JL, Marion GM, 2001. A metaanalysis of the response of soil respiration, net nitrogen mineralization, and aboveground plant growth to experimental ecosystem warming. *Oecologia*. 126: 543–562.

- Sebastian C, Frunzeti N, Popovici A, 2013. Evaluation of greenhouse gas emission from animal manure using the closed chamber method for gas fluxes. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 41(2): 576-581.
- Setia R, Marschner P, Baldock J, Chittleborough D, Smith P, Smith J, 2011. Salinity effects on carbon mineralization in soils of varying texture. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 (9): 1908–1916.
- Shao C, Chen J, Li L, 2013. Grazing alters the biophysical regulation of carbon fluxes in a desert steppe. *Environmental Research Letters*, 8:025012, 1-14
- Smith K, Watts D, Way T, Torbert H, Prior S, (2012). Impact of tillage and fertilizer application method on gas emissions in a corn cropping system. *Pedosphere*, 22(5): 604-615.
- Smith KA, Ball T, Conen F, Dobbie KE, Massheder J, Rey A, 2003. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science*, 54 (4): 779–791.
- Trumbore SE, 2000. Age of soil organic matter and soil respiration: Radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecological Applications*, 10: 399–411.
- Van Groenigen KJ, Qi X, Osenberg CW, Luo Y, Hungate BA, 2014. Faster decomposition under increased atmospheric CO₂ limits soil carbon storage. *Science*. 344(6183): 508–509.
- Wei S, Neil XZ, Mclaughlin B, Ling A, Chen A, 2014. Effect of soil temperature and soil moisture on CO₂ flux from eroded landscape positions on black soil in Northeast China. *Soil and Tillage Research*, 144: 119-125.
- William T, Peterjon J, Melilio M, Paul A, Steudler A, Kathleen M, 1994. Response of trace gas fluxes and N availability to experimentally elevated soil temperatures. *Ecological Applications*, 4(3): 617-625.
- Xie J, Li Y, Zhai C, Li C, Lan Z, 2009. CO₂ absorption by alkaline soils and its implication to the global carbon cycle. *Environmental Geology*, 56: 953–961.
- Xu M, Qi Y, 2001. Spatial and seasonal variations of Q 10 determined by soil respiration measurements at a Sierra Nevada forest. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(3): 687-696.
- Yan L, Chen S, Huang J, Lin G, 2010. Differential responses of auto-and heterotrophic soil respiration to water and nitrogen addition in a semiarid temperate steppe. *Global Change Biology*, 16: 2345–2357.
- Yemadje PL, Chevallier T, Guibert H, Bertrand I, Bernoux M, 2016. Wetting-drying cycles do not increase organic carbon and nitrogen mineralization in soils with straw amendment. *Geoderma*, 304: 68–75.

Bor Çözeltilerinden Kimyasal Çöktürmeyle Bor Giderimi

Veysel SELİMOĞLU^{1*}, Recep BONCUKCUOĞLU²

ÖZET: Bor ve bileşikleri belirli konsantrasyonların üzerinde çevrede toksik etkiye sahip olacağından endüstriyel atıksulardan alıcı ortama deşarj edilmeden giderilmesi gerekmektedir. Günümüzde birçok araştırmacı tarafından çeşitli fizikokimyasal yöntemlerle bor gideriminin mümkün olduğu ortaya konmuştur. Bu yöntem ile borun, inorganik bir tuz olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kimyasal yöntemle çöktürülmesi suretiyle bor işleyen endüstri atıksularından giderimine çalışılmıştır. Denemelerde pH, bor konsantrasyonu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı ve sıcaklık parametre olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, optimum pH için konsantrasyon, sıcaklık ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının artırılması ile %98'e varan oranda bor giderimi sağlanmıştır. Yöntemde ortamda bulunan borun bir kısmının kimyasal olarak kalsiyum borata dönüştürülerek bir kısmının da oluşan kalsiyum sülfatla birlikte çöktürülerek giderildiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bor, borik asit, kalsiyum hidroksit, bor giderimi

Removal Of Boron From Boron Solutions By Chemical Precipitation

ABSTRACT: Due to the toxic effect of boron and its compounds on specified concentrations, it is necessary for boron and its compounds to be eliminated from wastewater prior to the discharging into the receiving environment. Today, it is introduced by a numerous of researchers that the removal of boron through the various physicochemical methods is applicable. In this paper, the elimination of boron from industrial wastewater by means of chemical precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as inorganic salt has been studied. Through the tests pH, boron concentration, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amount and temperature have been utilized as the parameters of the study. Ultimately, under optimum pH, by increasing the concentration, the temperature and the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, elimination of boron up to 98% has been achieved. It is considered that some part of the eliminated boron has been chemically precipitated as calcium borate while another part has been eliminated by the precipitation together with the ensued calcium sulphate.

Key words: Boron, boric acid, calcium hydroxide, boron removal

¹ Veysel SELİMOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-3375-1842), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, Türkiye

² Recep BONCUKCUOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-6096-5280), Kafkas Üniversitesi, İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Veysel SELİMOĞLU, e-mail: v.selimoglu@hotmail.com

GİRİŞ

Dünya üzerinde bulunan bor minerallerinin % 72'den fazlası ülkemizde bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan bor minerallerinin en önemlileri kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), ve uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) olup bunlar da Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet, Bursa-Kestelek ve Eskişehir-Kırka'da bulunmaktadırlar. Ülkemizin bor mineralleri rezervinin % 73.92'si kolemanit, % 24.50'si tinkal ve % 1.58'i de uleksit minerali olmak üzere az miktarı da diğer mineraller olarak bulunmaktadır. Dünyada 230 civarında bor içeren mineralin olduğu bilinmektedir (Kıpçak ve ark., 2014). Bor bileşikleri nükleer, deterjan, ilaç, gübre, motor yağları, cam, boya... gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ülkemizde bir çok bölgede bulunan gerek termal sular gerekse yeraltı sularında da ppm mertebesinde bor bulunmaktadır (Boncukcuoğlu ve ark., 2003). Bor ihtiva eden sularla sulanan topraklarda bor hızla toprakta biriktiğinden sınır değerleri aşmakta ve istenmeyen etkilere yol açmaktadır. Yüzey ve yeraltı sularından toprağa geçen bor bileşikleri toprakta bulunan ağır metallerle kompleksler yapmaktadır ki bu da borun toksik etkisini logaritmik olarak artırmaktadır (Seiler, 1989).

Dünya Sağlık Örgütü yetişkin sağlıklı bir insanın beslenme yoluyla günde 1-13 mg bor alabileceğini kararlaştırmıştır. Borun toksik etkisi yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan veya depresyon, çocuklarda ise daha çok havale, koma gibi beyin zarı tahribi etkileri şeklinde görülmektedir. Parmak uçlarında görülen pembe renk, bor ile zehirlenmeye işaret eden karakteristik görünüşlerdir (Mc Kee ve ark., 1963). İçme sularının yüksek oranda bor minerali içermesi, sindirim sisteminde bazı rahatsızlıklara, karaciğerde büyüme ve şişmeye, sinir sisteminden kaynaklanan sorunlara yol açmaktadır. Borun insan vücuduna doğal olarak

yiyecek ve içeceklerle ağız yoluyla, tozlarla solunum, krem ve ilaçlarla deri yoluyla girmektedir. Vücuda nasıl girerse girsün, %90-95 kadarı vücutta birikmeden hemen idrar ile dışarı atılmaktadır. Yalnızca kemik, tırnak ve kıllarla, karaciğer ve dalak gibi organlarda birikmektedir. Dolayısıyla belli oranın üstündeki bor miktarı insan sağlığı açısından zararlı etkilere sebep olmaktadır.

Bor elementinin fazlalığı da eksikliği gibi canlılara zararlıdır. Eksiklikler ve fazlalıklar bir derece meselesidirler ve canlılar görünen işaretler göstermeden önce ciddi zarar görecekları için, kullanılan kriterler bor etkisinin yararlı veya zararlı olduğunu belirleyeceklerdir (Demirtaş, 2010). Bazı kaynaklarda bor tozlarıyla temas eden işçilerin sperm sayısında düşüklük, cinsel hayatlarında gerileme olduğu iddia edilmiştir. Ülkemizde ve dünyada yapılan pek çok araştırmada borun kısırlığa yol açmadığı sonucuna varılmıştır (Korkmaz, 2007).

WHO standartlarına göre içme sularındaki bor konsantrasyonu 0.3 mg L^{-1} olarak sınırlandırılmış iken bu değer EU kriterlerine göre 1 mg L^{-1} olarak sınırlandırılmıştır. Ülkemizde içme suyu temininde kullanılan su kaynaklarının çoğunda bor muhtevası WHO ve EU limitlerinin üzerindedir (Remy ve ark., 2005). Borun canlılara toksik etkisini önlemek için içme ve kullanma sularında bulunan bor miktarlarının kontrol altına alınması oldukça zorunluluk arz etmektedir. Bu yüzden sulardan borun giderilmesi dünya genelinde yaygın kabul gören önemli bir konudur.

Anorganik bor bileşikleri genelde antiseptik özelliklerinden dolayı biyolojik arıtım yöntemleri ile giderilmesi oldukça güçtür. Bor giderimi genellikle adsorbsiyon, iyon değişimi, ters ozmoz, kimyasal çöktürme, nanofitirasyon, elektrokuagülasyon, elektrodializ gibi yöntemlerle yapılmaktadır (Selimoğlu, 2006; Yılmaz ve ark., 2012).

Sunulan bu çalışmada borun kimyasal çöktürmeyle giderilmesi amaçlanmıştır. Çöktürme kimyasalı olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tercih edilmesinin nedeni oldukça bol ve ucuz olmasıdır. Burada diğer bir amaç da çöktürmenin yanında özellikle sularda kolay ve yüksek oranda çözülebilen sodyum boratların daha az çözünen kalsiyum boratlara kısmen de olsa dönüşümün sağlanmasıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bor kaynağı olarak borik asit çözeltisi kullanılmıştır. Borik asit çözeltisi laboratuvar ortamında endüstriyel atıksulardaki bor konsantrasyonuna yakın konsantrasyonda

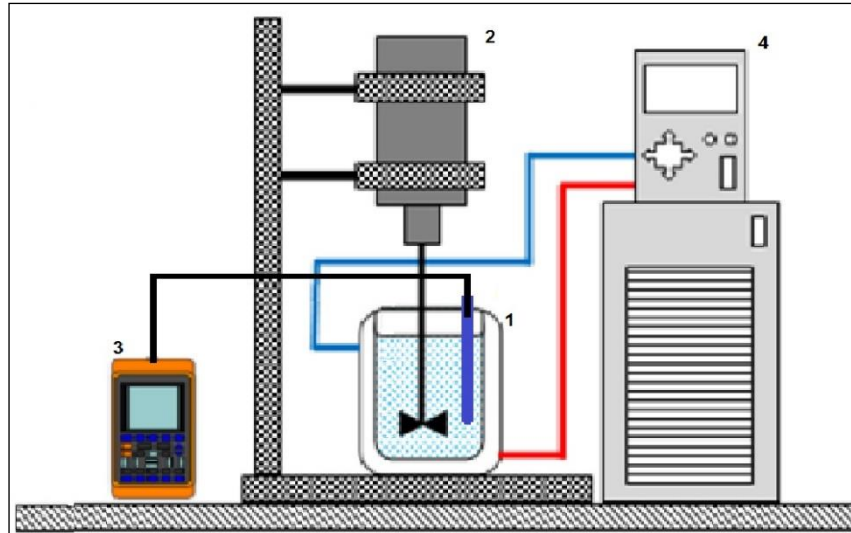
hazırlanmıştır. Bu maksatla analitik saflıktaki Merck marka borik asitten 11.432 g alınarak 2000 mg L^{-1} lik bor konsantrasyonunda 1 L stok çözelti hazırlanmıştır ve bu stok çözülden seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonlarda standart bor çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kimyasalı analitik saflıkta olup Merck markadır.

Deneylerde Uygulanan Parametreler ve Seviyeleri

Borun giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen denemelerde seçilen parametreler ve bu parametrelerin aralıkları Çizelge 1’de belirtilmiştir.

Çizelge 1. Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Parametre Değerleri					
	1	2	3	4	5	6
Sıcaklık, °C	30		60	75	90	
Çözelti pH sı	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Koagülant miktarı, g	0.25	0.5	1	1.5		
Bor konsantrasyonu, mg L^{-1}	25	50	100	250	500	



Şekil 1. Deney düzeneği (1. Ceketli reaktör, 2. Mekanik karıştırıcı, 3. pH metre, 5. Sabit sıcaklık sirkülatörü)

Deney Sistemi ve Denemelerin Yapılışı

Denemelerde 150 mL bor çözeltileri kullanılmış, çözeltiler deneme sıcaklığına ve pH sına getirildikten sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilerek

denemeler başlatılmıştır. Deneysel sistem Şekil 1 de görülmektedir.

Denemelerde sıcaklık bir sabit sıcaklık sirkülatörüyle, karıştırma hızı ise bir mekanik

karıştırıcı ile kontrol edilmiştir. H_2SO_4 ile yapılan pH ayarlamalarında, pH ölçüm ve kontrol işlemi için bir pH metre kullanılmıştır. Her bir deneyde belirli zamanlarda reaksiyon karışımından ikişer mL lik örnekler alınmış, süzölmüş ve elde edilen süzöntülerde bor analizi yapılmıştır.

Bor Analizinin Yapılışı

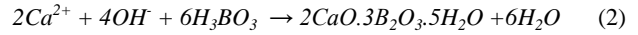
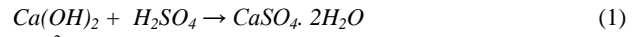
Denemelerde bor analiz metodu olarak kolorimetrik metot (Hatcher, 1950; Franson ve ark., 1985; Greeberg ve ark., 1985) kullanılmıştır. Kolorimetrik metot asidik ortamda borun indikatör olarak kullanılan karmin kimyasalı ile verdiği reaksiyon sonucu oluşan renk değişiminin belirlenmesine dayanır. Karmin indikatörü, 920 mg karminin 1 L derişik H_2SO_4 içerisinde çözünmesi ile elde edilmiştir. Borik asitten hazırlanan çözeltiler için elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak okumalar yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kimyasal çöktürücü olarak $Ca(OH)_2$ kullanılarak bor giderilmeye çalışılmıştır. Laboratuvar ortamında %99 saflıktaki H_3BO_3 'ten sentetik olarak hazırlanan bor çözeltileri $Ca(OH)_2$ ile tepkimeye sokularak belirli zaman aralıklarında belirlenen parametrelerin bor giderimine etkileri incelenmiştir.

Reaksiyonlar

Bu çalışmalarda 0-2.5 pH aralığında denemeler yapılmıştır. Bu asidik pH değerinde $Ca(OH)_2$ ile H_3BO_3 suda çözünmeyen bir bor minerali olan kolemanit ($2CaO.B_2O_3.5H_2O$) oluşturmaktadır. Reaksiyonlar Eşitlik (1) ve Eşitlik (2) deki şekilde ifade edilebilir:



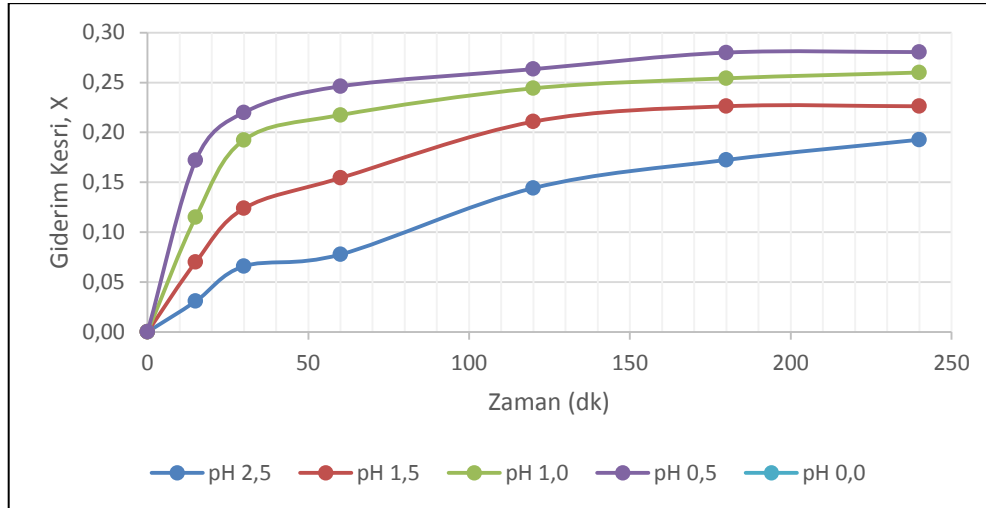
Ancak burada ikinci reaksiyon yavaştır. Oluşan miktar $Ca(OH)_2$ yanında düşük orandadır. Bu nedenle kolemanit oluşumu XRD ile belirlenemez.

Ortam pH'sının Bor Giderimine Etkisi

Bor giderimi üzerinde pH'nın etkisini incelemek ve optimum pH'yı belirlemek için 150 mL 50 mg L⁻¹ konsantrasyonda bor çözeltisi alınarak önce derişik H_2SO_4 çözeltisi ile başlangıç 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5'e ayarlanmıştır. Bu denemelerde kimyasal çöktürücü miktarı 0.5 g, karıştırma hızı 250 dev dak⁻¹ ve sıcaklık 30 °C'de sabit tutulmuştur. Değişik pH değerlerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiş, Şekil 2'de grafik edilmiştir. Yapılan bu denemeler sonucunda en iyi giderim pH 0.5 de elde edilmiştir. Ortamın pH ayarlaması $Ca(OH)_2$ eklenmeden yapılmıştır.

Çizelge 2. $Ca(OH)_2$ ile bor gideriminin pH değişimiyle etkileşimi

Zaman (dk)	Giderim Kesri, X				
	pH 2.5	pH 1.5	pH 1.0	pH 0.5	pH 0.0
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	0.03	0.07	0.12	0.17	0.02
30	0.07	0.12	0.19	0.22	0.03
60	0.08	0.15	0.22	0.25	0.04
120	0.14	0.21	0.24	0.26	0.08
180	0.17	0.23	0.25	0.28	0.13
240	0.19	0.23	0.26	0.28	0.17



Şekil 2. pH değişiminin çözeltide kalan bor miktarına etkisi

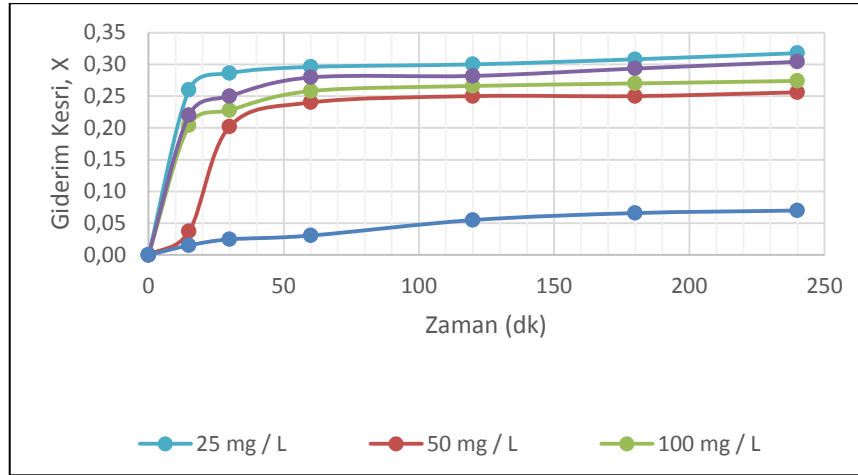
Konsantrasyonun Bor Giderimine Etkisi

Konsantrasyonun bor giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 25, 50, 100, 250 ve 500 mg L⁻¹ bor içeren çözeltilerden 150 mL alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde Ca(OH)₂ miktarı 0.5 g, sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 250 dev dak⁻¹ ve pH 0.5 olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de verilmiş, Şekil 3'de grafik edilmiştir. Buradan belirlenen sonuçlara göre bor gideriminin çözeltideki bor konsantrasyonunun

artmasıyla ilk 15 dakikada arttığı gözlenmiş ve daha sonra giderim çok yavaşlamıştır. Burada düşük bor konsantrasyonlarında giderim çok düşüktür. Çünkü oluşan kolemanit molekülleri çözünürlük çarpımına yakın konsantrasyonlardadır. Bor konsantrasyonu arttıkça oluşan kolemanit moleküllerinin sayısı da artmakta ve çözünürlük çarpımını aşan değerlere varılmaktadır. Ama 15 dak dan sonra kolemanit oluşumu azalmakta ve giderimde de önemli bir değişim görülmemektedir.

Çizelge 3. Ca(OH)₂ ile bor gideriminin konsantrasyon değişimiyle etkileşimi

Zaman (dk)	Giderim Kesri, X				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	0.02	0.04	0.20	0.22	0.26
30	0.02	0.20	0.23	0.25	0.29
60	0.03	0.24	0.26	0.28	0.30
120	0.05	0.25	0.27	0.28	0.30
180	0.07	0.25	0.27	0.29	0.31
240	0.07	0.26	0.27	0.30	0.32



Şekil 3. Konsantrasyon değişiminin çözeltide kalan bor miktarına etkisi

Sıcaklığın Bor Giderimine Etkisi

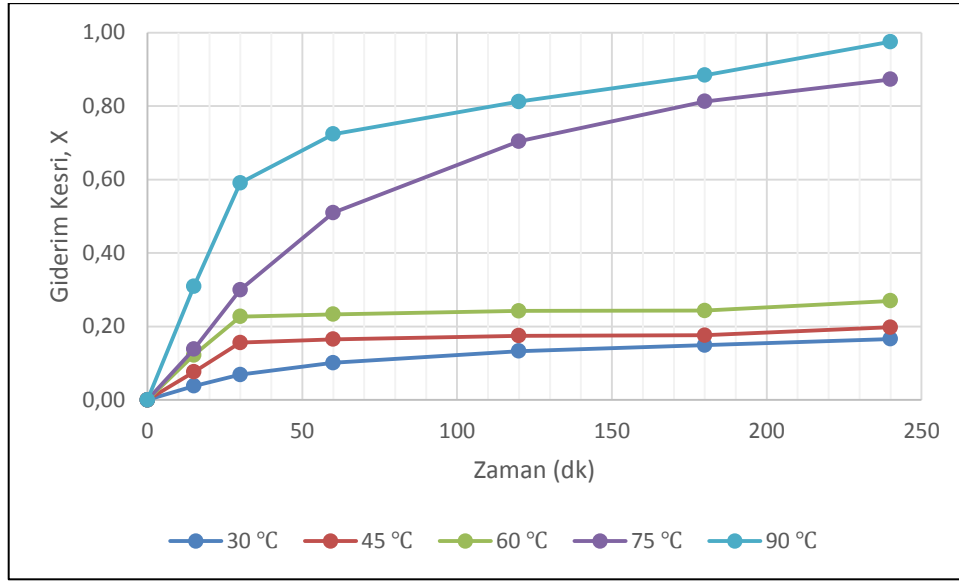
Sıcaklık değişiminin bor giderimine etkisini belirlemek amacıyla 30. 45. 60. 75 ve 90 °C de denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde pH 0.5. Ca(OH)₂ miktarı 0.5 g. konsantrasyon 500 mg L⁻¹ ve karıştırma hızı da 250 dev dk⁻¹ de sabit tutulmuştur. Değişik sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4'de verilmiş. Şekil 4'de grafik edilmiştir. Bu denemelerin sonucunda bor gideriminin sıcaklık artışı ile arttığı tespit edilmiş ve en iyi giderim 90 °C de elde edilmiştir. Burada sıcaklığın artmasıyla ortamda bulunan kalsiyum ve borat iyonlarından kolemanit oluşum reaksiyonunun hızı arttığı için bor giderimi de artmaktadır.

Ca(OH)₂ Miktarının Bor Giderimine Etkisi

Kimyasal çöktürücü olarak kullanılan Ca(OH)₂ miktarının bor giderimi üzerindeki etkisi incelenirken 0.25. 0.5. 1.0 ve 1.5 g lık Ca(OH)₂ kullanılarak denemeler yapılmıştır. Bu denemeler yapılırken pH 0.5. konsantrasyon 500 mg L⁻¹. karıştırma hızı 250 dev dak⁻¹ ve sıcaklık da 90 °C de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5'de verilmiş. Şekil 5'de grafik edilmiştir. Bu sonuçlara göre Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla bor giderimi artmaktadır. Burada ortamda Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla oluşan kolemanitin çözünürlüğünün azaltmakta olduğu tespit edilmiş optimum Ca(OH)₂ miktarı olarak da 1.5 g değeri belirlenmiştir. Bu nedenle de bor giderimi Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla artmaktadır.

Çizelge 4. Ca(OH)₂ ile bor gideriminin sıcaklık değişimiyle etkileşimi

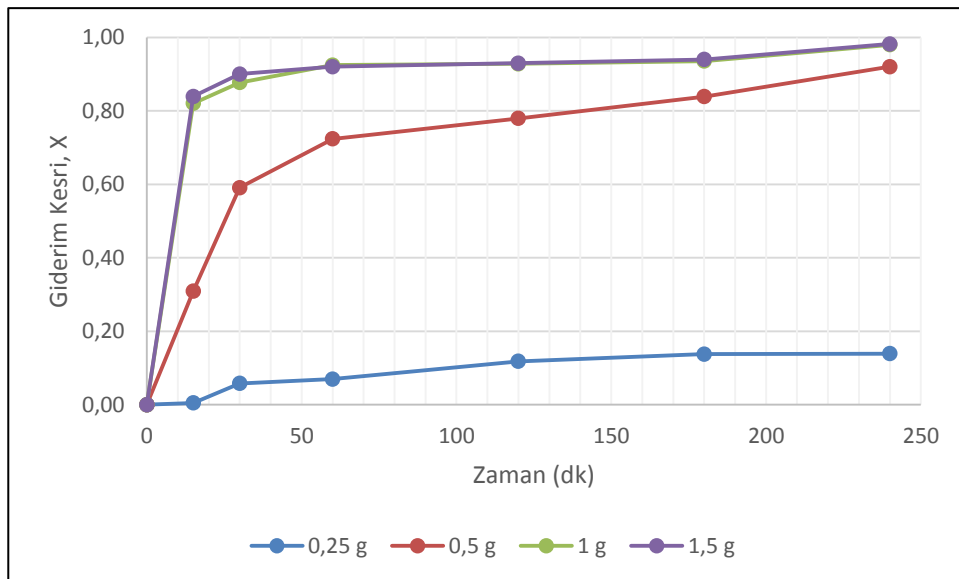
Zaman (dk)	Giderim Kesri, X				
	30 °C	45 °C	60 °C	75 °C	90 °C
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	0.04	0.08	0.12	0.4	0.31
30	0.07	0.16	0.23	0.30	0.59
60	0.10	0.17	0.23	0.51	0.72
120	0.13	0.18	0.24	0.70	0.81
180	0.15	0.18	0.24	0.81	0.88
240	0.17	0.20	0.27	0.87	0.98



Şekil 4. Sıcaklık değişiminin çözeltide kalan bor miktarına etkisi

Çizelge 5. Ca(OH)₂ miktarının bor giderimine etkisi

Zaman (dk)	Giderim Kesri. X			
	0.25 g	0.50 g	1.0 g	1.5 g
0	0.00	0.00	0.00	0.00
15	0.01	0.31	0.82	0.84
30	0.06	0.59	0.88	0.90
60	0.07	0.72	0.92	0.92
120	0.12	0.78	0.93	0.93
180	0.14	0.84	0.94	0.94
240	0.14	0.92	0.98	0.98

Şekil 5. Ca(OH)₂ miktarının çözeltide kalan bor miktarına etkisi

SONUÇ

Bu çalışma ile Ca(OH)₂ ile optimum pH'da konsantrasyon, sıcaklık ve Ca(OH)₂ nin artışı ile % 98'e varan oranda bor giderimi sağlanarak çeşitli ortamlarda bulunan bor bileşiklerinin suda daha az çözünmekte olan, kolemanit formuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Endüstride en çok bulunan bor mineralleri olan tinkal 0 °C'de litrede 3.4 g. üleksit 5.5 pH'da 20 °C'de litrede 3.4 g suda çözünürken kolemanit yine 5.5 pH'da 20 °C'de litrede 0.5g çözüldüğü bilinmektedir. Çevresel açıdan yüzey ve yeraltı sularında bor konsantrasyonunun azaltılarak bor bileşiklerinin kolemanit formunda olması önemlidir.

Literatürde kalsiyum boratın sudaki maksimum çözünürlüğü 202 mg L⁻¹ olarak verilmektedir. Kimyasal olarak ortamdaki borun bir kısmı kalsiyum borata dönüşürken bir kısmı da kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat ve diğer kalsiyum bileşikleri ile birlikte birlikte çöktüğü düşünülmektedir. Ortamın pH'ı arttıkça kimyasal olarak çökelen bor miktarının da arttığı denemelerden anlaşılmaktadır (Kemp, 1956; O'Melia, 1972; Hobbs, Reardon, 1999; Özkan, Yekeler, 2003).

Bor endüstrisinde meydana gelen atıksular en kolay göllerde borun çökeltilmesi için depolanmaktadır. Bu çalışma sonucunda bu bekletme esnasında yukarıdaki işlemlerin uygulanması suretiyle kolemanit oluşumu sağlanarak toprak ve yeraltı sularına sızmalar engellenebilir.

KAYNAKLAR

- Kıpçak AS., Derun EM., and Pişkin S., 2014. Characterization and determination of the neutron transmission properties of sodium-calcium and sodium borates from different regions in Turkey. J. Radional Nucl. Chem.,301:175-188.
- Boncukcuoğlu R., Kocakerim, MM., Kocadağistan E. and Yılmaz, MT. 2003. Recovery of Boron of The Sieve Reject in The Production. Resources Conservation And Recycling, 37:2. 147-157.
- Seiler HF., 1989. Handbook on toxicity inorganic compounds. Marcel Decker Inc., Newyork.
- Mc Kee, JE. and Wolf HW., 1963. Water Quality Criteria'. Califomia State Water Resources Control Board. USA. Publication No: 3-A. pp. 1-467. USA.
- Demirtaş, A., 2010. Borun İnsan Beslenmesi ve Sağlığı Açısından Önemi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü. 25240-Erzurum. 41 (1): 75-80.
- Korkmaz, M., 2007. Borun İnsan Sağlığına Etkisi. Celal Bayar Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyoloji Anabilim Dalı. Manisa. 41 (1): 75-80.
- Remy P., Muhr H., Plasari E., Ouerdiane I., 2005. Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt. 24 (1): 105-110.
- Yılmaz AE., Boncukcuoğlu R., Bayer S., Fil BA., and Kocakerim MM., 2012. Boron removal by means chemical precipitation with calcium hydroxide and calcium borates formations. Korean J. Chem. Eng., 29 (10): 1382-1387.
- Selimoğlu V., 2006. Endüstriyel Atıksulardan Kimyasal Reaksiyon-Koagülasyon Metodu ile Bor Giderimi. Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Greeberg AE., Trussell RR. and Clesceri LS., 1985. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. 16th ed., Washington D.C.; p:133-136
- Hatcher, JT., Wilcox, LV., 1950. Colorimetric Determination Of Boron Using Carmine. Anal. Chem. 22 (4): 22-567.
- Franson, M. N., Greenberg, A. E., Trussell, R. R., Ciesceri, L. S., 1985. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. p:133-136 Washington D.C.
- Hobbs MY., and Reardon EJ., 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite. Geochimica et Cosmochemica Acta. 63: 1013-1021.
- Kemp HK., 1956. Calcium Borates. Chapter 11. The Chemistry of Borates. Printed by W.S. Cowell LTD. Butter Market. Ipswich. Borax Consolidated Ltd. p: 68-71. London.
- O'Melia, Charles R., 1972. Coagulation and Flocculation. In Physicochemical Process for Water Quality Control. ed. W. J. Webber Willey Interscience. Chapter 2. New York
- Özkan A. and Yekeler M., 2003. Coagulation and Flocculation Characteristics of Celestite with Different Inorganic Salts and Polymers. Chemical Engineering and Processing 43 (2004): 873-879.

Yüksek Sıcaklıkta Gaz Algılaması ve IR Kaynakları İçin Dayanıklı Microhotplate Dizaynı

Hasan GÖKTAŞ^{1*}

ÖZET: Microhotplate'ler (MHP) yüksek sıcaklıklarda gaz algılanması, ve IR kaynağı yapımı gibi çok önemli uygulama alanlarına sahip olmasına rağmen, göreceli yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldıklarında oluşan yüksek termal stres'lerden dolayı kısa süreli dayanıklılığa sahiptirler. Bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda düşük termal stres'e sahip bir dizaynı, spring tipi dizaynın ve termal genleşme sabitleri yakın olan malzeme seçiminin avantajlarını birleştirerek elde ettik. FEM sonuçları düşük termal stres elde edebilmesini sağlayan ana etkenin termal genleşme sabitleri yakın malzemeler seçmek olduğunu göstermiştir. SiN/Polysilicon/SiN katmanlarına ship spring tipi dizayn sayesinde 2119 K sıcaklığında 180 MPa gibi düşük termal stres FEM kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 2076 K değerine ulaşması için gereken tepkime süresi ve güç tüketimi 200 ms ve 3.47 mW olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Microhotplate, MEMS (mikroelektromekanik sistemler ve sensörler), düşük termal stres, yüksek sıcaklık, IR (infrared) kaynağı, gaz algılaması

Reliable Microhotplate Design for High temperature Gas Sensing and IR Source

ABSTRACT: While Microhotplates (MHPs) keeps very important place in many critical applications such as high temperature gas sensing and building IR source, they still suffer from short term reliability due to high thermal stress at relatively high temperatures. Here we demonstrate low thermal stress design at high temperatures by combining the advantages of spring type structure and compatible materials in terms of thermal expansion constant. FEM results demonstrated that, the main mechanism behind achieving low thermal stress is using compatible materials. A low thermal stress of 180 MPa at 2119 K was achieved by using SiN/Polysilicon/SiN stack with a spring type design via FEM tool. The response time required to reach 2076 K was calculated as 200 ms with 3.47mW power consumption.

Keywords: Microhotplate, MEMS (microelectromechanical systems and sensors), low thermal stress, ultra-high temperature, IR source, gas sensing

¹ Hasan GÖKTAŞ (Orcid ID: 0000-0002-2195-9531), Harran University, Electrical and Electronic Engineering, Şanlıurfa, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hasan GÖKTAŞ, e-mail: hgoktas.gwu@gmail.com

INTRODUCTION

Microhotplate (MHP) has a wide range of applications that includes but not limited to gas sensors (Steinhauer et al., 2016; He et al., 2016), infrared sources (Barritault et al., 2011; Müller et al., 2014), a micro-chip initiator (Ahn et al., 2016), humidity sensors (Sama et al., 2017), and thermo-optical characterization (Chauhan et al., 2014), nanowire and carbon nanotube growth (Sama et al., 2017; Silvestri et al., 2016) and characterization (Silvestri et al., 2016). Miniaturized gas sensors, among those other applications, is getting more attraction especially in internet of things (IOT) applications. Most well-known examples are food quality monitoring (Peris and Escuder-Gilabert, 2009), automotive industry (Yamazoe, 2005) and agriculture (Mitzner et al., 2003). Many different techniques and solutions have been offered to address the temperature uniformity with different heater structures (Graf et al., 2006; Roy et al., 2012), high temperature operation with reliability (Barritault et al., 2011; Richter and Fritze, 2013; Govindhan et al., 2018), and smaller response time (Mo et al., 2002; Huang et al., 2009).

MHP with high temperature operation (up to 1000 °C) is very demanding in the gas sensor field. It brings the possibility to monitor especially combustion gas components such as HCs, CO and NO_x and consequently allows emission control (Liu et al., 2014; Govindhan et al., 2018). Furthermore, fast thermal response for gas sensing can be achieved at high temperature (900 °C) (Richter and Fritze, 2013) and this enables not only real-time characterization of nanomaterials (Mele et al., 2012) but also temperature modulation for selective gas sensing (He et al., 2016). In the same way, hydrogen gas sensors operate above 500 °C (Govindhan et al., 2018), oxygen sensors up to 1400 °C (Chowdhury et al., 2001), Ga₂O₃ layer for reducing gases and O₂ detection between 600 and 900 °C (Schwebel et al., 2000) and CeO₂ layer for Co and N₂ detection between 800 and 1000 °C (Liu et al., 2014). In

addition to gas sensors, building IR source also requires high temperature capable MHP and this brings the necessity of reliability (mechanical, electrical, etc..) at high temperatures. MHP based IR sources was demonstrated (Barritault et al., 2011) with an operating temperature of 650 °C and in (Müller et al., 2014) with an operating temperature around 700 °C.

Materials with different thermal expansion constants results in high thermal stress at relatively high temperature and this consequently cause device failure. Although high temperature is achieved in (Mele et al., 2012) by using special material (Molybdenum), it could only work approximately 24 hours before breakage. However; long-term stability is very important especially for the high temperature MHP gas sensors and IR sources and this requires very low thermal stresses design.

Here we designed an MHP with low thermal stress in a well-known silicon process by using FEM tool. The multilayer approach was used to ensure the electrical isolation and a robust platform that allows a deposition process for sensing layer. Three different designs were used and compared, while design 1 and design 2 show the advantages of using spring type structure over conventional type design, design 1 and design 3 show the advantages of selecting optimum materials for the sake of low thermal stress. The thermal stress was decreased from 2000 MPa to 180 MPa by selecting materials' thermal expansion constants as close as possible to each other. A uniform temperature distribution with a total of 5 K (0.2%) difference on MHP's surface was achieved via optimizing heater and bridge design with spring type design. Furthermore, the response time and power consumption to reach 2076 K was found as 200 ms and 3.47 mW respectively via FEM tool while limiting the maximum thermal stress to 180 MPa for optimum design.

MATERIALS AND METHODS

Basic MHP design consists of two dielectric layers (layer 1 & 3) for electrical isolation and one conductor layer (layer 2) as a heater. Two different structures and two different fabrications were studied throughout the paper. Design 1 is a

spring type MHP (Fig 1A) where layer 1 & 3 are silicon nitride (SiN) and layer 2 is Polysilicon. Design 2 is a conventional type MHP (Fig 1B) whereas design 3 is a spring type MHP (Fig 1A) where layer 1 & 3 are silicon dioxide (SiO₂) and layer 2 is Polysilicon for both design 2 & 3.

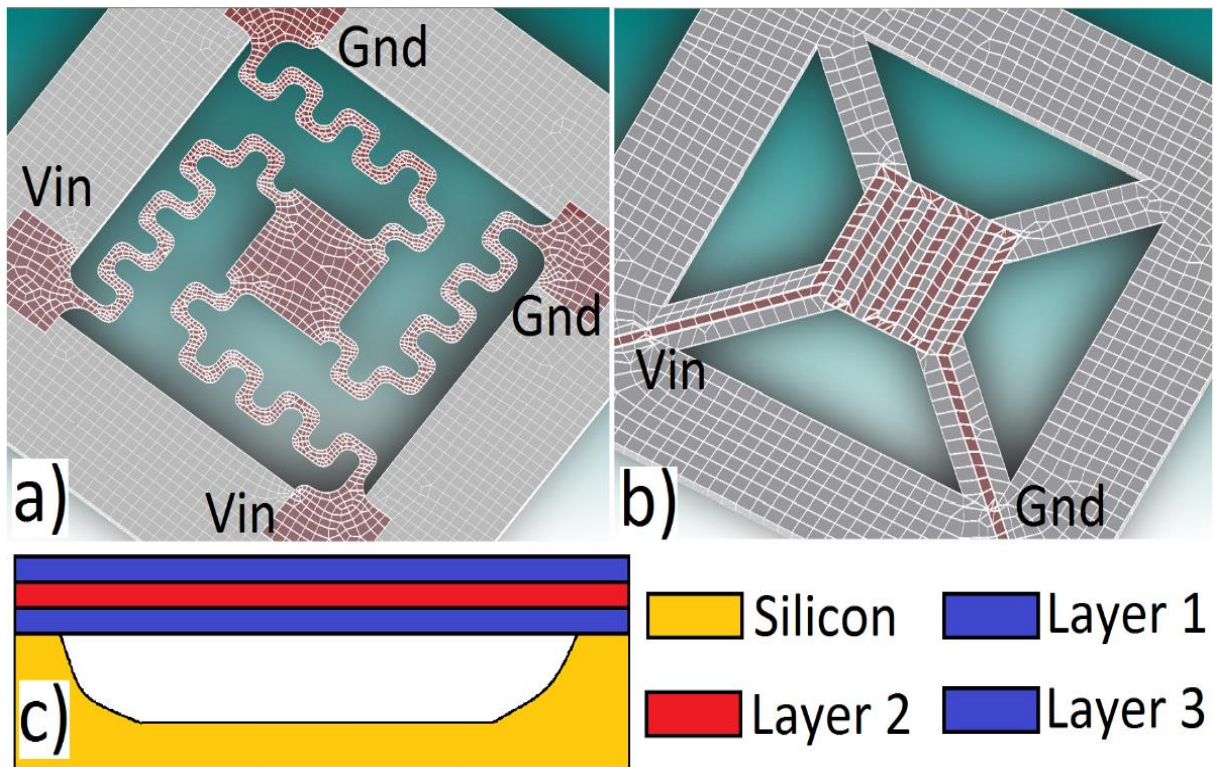


Figure 1. (A) Spring type MHP, (B) Conventional type MHP, (C) Cross Section View of MHP

It is well known from CMOS process that SiO₂ and Polysilicon can be deposited and patterned on top of each other as they have fabrication compatibility and good etch selectivity. In the same way, both SiN and Polysilicon can be deposited in the same fabrication process and this fabrication compatibility was verified in (Yu et al., 1996). The fabrication starts with deposition of layer 1. After step 1, heater (layer 2) was deposited on layer 1 and patterned with a mask in lithography process and dry etch process. After patterning layer 2, the layer 3 was deposited on layer 2. The final step is to use XeF₂ etch process to release the MHP structure by removing silicon layer underneath the layer 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Uniform heating

The operation principle of MHP design is based on applying voltage on heater element to create joule heating that results in non-uniform temperature distribution. Heater structure in spring type MHP (Fig 1A) consists of four legs where two of them are Vin and two of them are ground. On the other hand, heater in conventional type MHP (Fig 1B) consists of two legs with a serpentine structure. One of the main problem with serpentine structure is the non-uniform joule heating profile. That's why the center plate in spring type MHP was designed as a single part to enable uniform temperature distribution (Fig 1A). The maximum temperature in both spring and

conventional design (Fig 2) was set above 2000 K via joule heating. A very uniform temperature profile with a 5 K (2120-2115) difference throughout the MHP plate in spring type design was achieved and verified via FEM simulation (Fig 2B). On the other hand, the temperature difference is 223 K (2043-1820) throughout the MHP plate in conventional type design according

to FEM simulation (Fig 2A). The temperature difference in spring type structure can be less than 0.2%, while it is approximately 11% in conventional serpentine design. In another words, a 55x times improvement can be achieved via spring type heater in comparison to serpentine type heater.

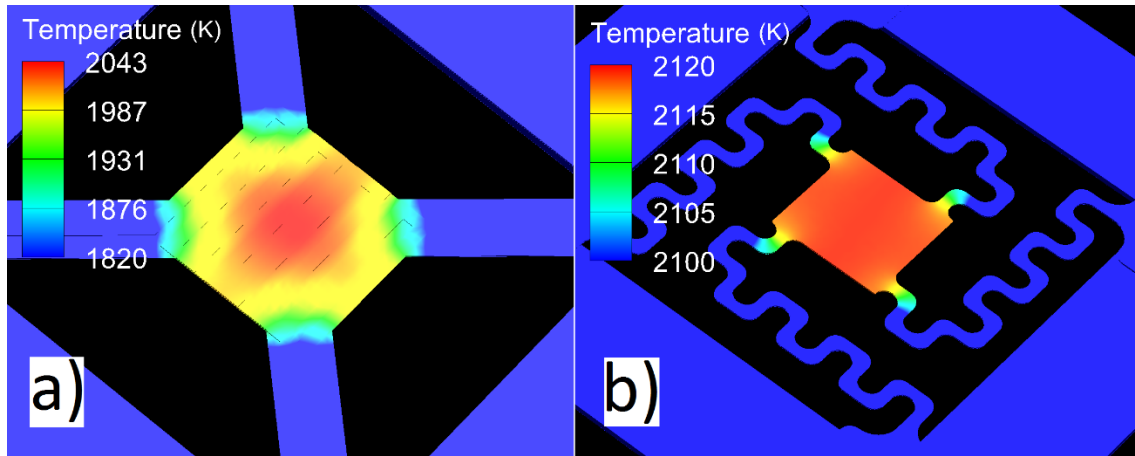


Figure 2. Temperature distribution on (A) Conventional type design, and (B) Spring type design via FEM

Low thermal stress design

Difference in thermal expansion constants between layers is the most well-known and common reason for the thermal stress at relatively high temperatures. This especially creates

$$\sigma_{xi}(y) = -\alpha E_i T_i(y) + E_i \frac{P_T I_{E2} - M_T I_{E1}}{I_{E0} I_{E2} - I_{E1}^2} + y E_i \frac{M_T I_{E0} - P_T I_{E1}}{I_{E0} I_{E2} - I_{E1}^2} \quad (1), \text{ where;}$$

$$I_{EX} = \frac{1}{X+1} \sum_{i=1}^n E_i w_i (y_i^{X+1} - y_{i-1}^{X+1}), \quad P_T = \sum_{i=1}^n \int_{y_{i-1}}^{y_i} \alpha_i E_i T_i(y) w_i dy, \quad M_T = P_T y$$

Here T is the temperature, E is the elastic modulus, y is the thickness, and α is the thermal expansion constant. The thermal stress will increase with the increase in the number of layers according to equation 1 and it will get worse if the difference in thermal expansion constant of materials is larger. This can be explained by the increase in M_T , P_T and the first term in equation 1.

Three different designs (design 1, 2 & 3) were tested in FEM simulation to study the effect of thermal stresses with respect to temperature (Fig 3). The thermal expansion of Polysilicon is

problems with multilayer processes such as CMOS, that is widely used in building sensors, and microprocessor. The thermal stress for composite structure (Noda et al., 2003) is;

$2.32 \times 10^{-6} K^{-1}$ while it is $0.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ for SiO_2 and $1.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ for SiN . Here Polysilicon is a conductive heater layer while SiO_2 and SiN were used as a dielectric layer and supportive layer for the MPH bridges.

The maximum thermal stress was 2000 MPa (Fig 3C) at 1942 K due to large difference in thermal expansion constants of SiO_2 and Polysilicon. This high thermal stress was decreased to 550 MPa at 2043 K by replacing SiO_2 with SiN in conventional type design (Fig 3B). This is attributed to the fact that, the difference in thermal expansion constant between SiN and Polysilicon

$(2.32 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-6} = 0.72 \times 10^{-6})$ is smaller than the one between SiO_2 and Polysilicon $(2.32 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^{-6} = 1.82 \times 10^{-6})$. However, 550 MPa is still too high and can easily result in failure. More improvement was achieved via using spring structure design with Polysilicon as a heater layer and SiN as a dielectric layer (Fig 3A). As a result, the maximum thermal stress was decreased from 550 MPa to 180 MPa at 2119 K. Here spring structure, in contrast to conventional type design (Fig 3B), allows more thermal expansion and consequently helps in decreasing the overall thermal stress. The thermal stress with respect to temperature is reasonably small even at high temperatures for design 1, on the other hand thermal stress drastically increases with the increase in the temperature for design 2 & 3 (Fig 3D). This

makes design 1 a perfect candidate for high temperature gas sensing and building an IR source with a long-term stable operation. The ultimate/tensile strength for SiN is 390 MPa (Cardinale and Tustison, 1992), for SiO_2 is 200 MPa (Morozov and Postnikov, 2014) and for Polysilicon is 1200 MPa (Sharpe et al., 1997) and all are well above the thermal stresses of 120 MPa at 1374 K and 180 MPa at 2119 K for design 1. This low thermal stress provides a safety factor (safety factor = ultimate stress / actual stress) of 3.25 $(390/120)$ at 1374 K and 2.2 $(390/180)$ at 2119 K. On the other hand, design 3 and design 2 fails at even low temperature because both designs already exceed the limit of 200 MPa tensile strength of SiO_2 and 390 MPa tensile strength of SiN.

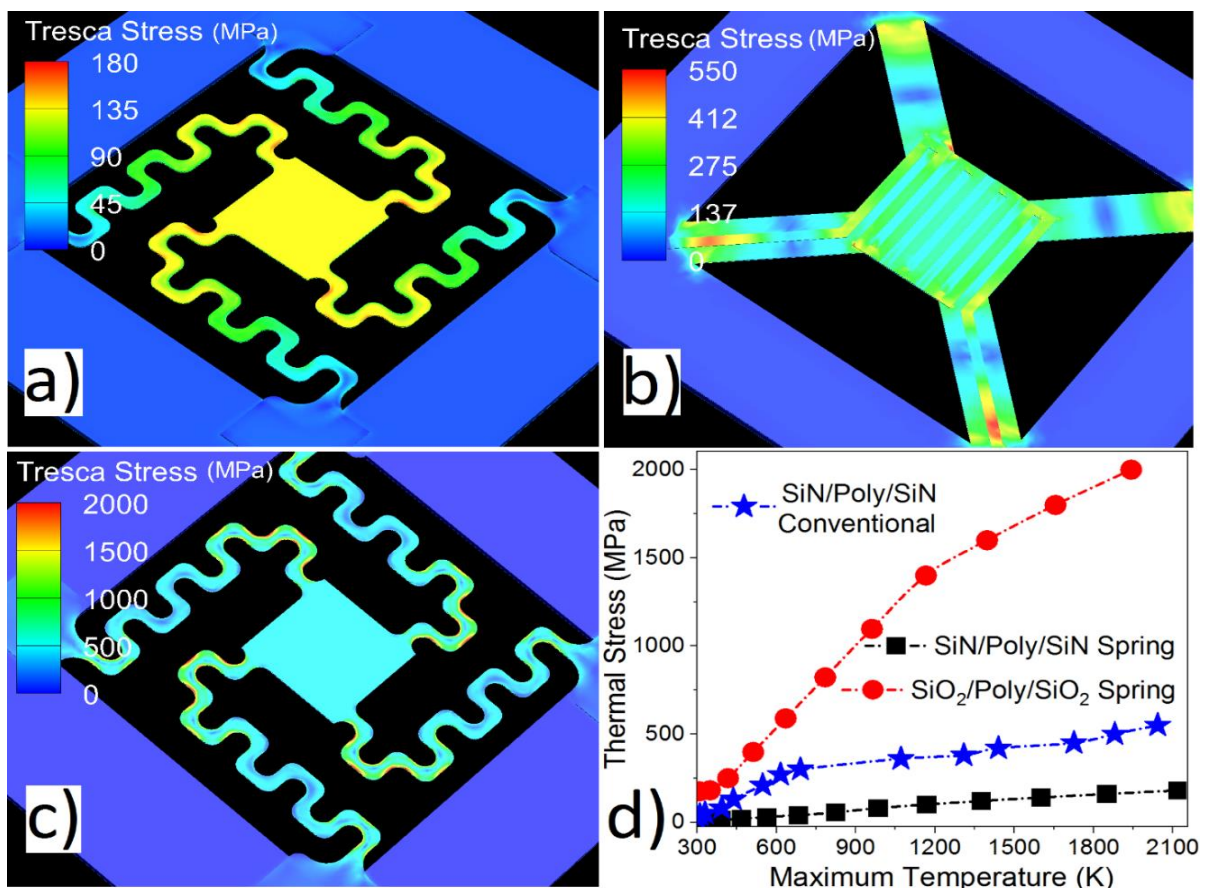


Figure 3. Thermal stress above 2000 K for (A) SiN/Polysilicon/SiN Spring type design (design 1), (B) SiN/Polysilicon/SiN Conventional type design (design 2), (C) SiO₂/Polysilicon/SiO₂ Spring type design (design 3), and (D) Thermal stress comparison between three different designs via FEM simulation

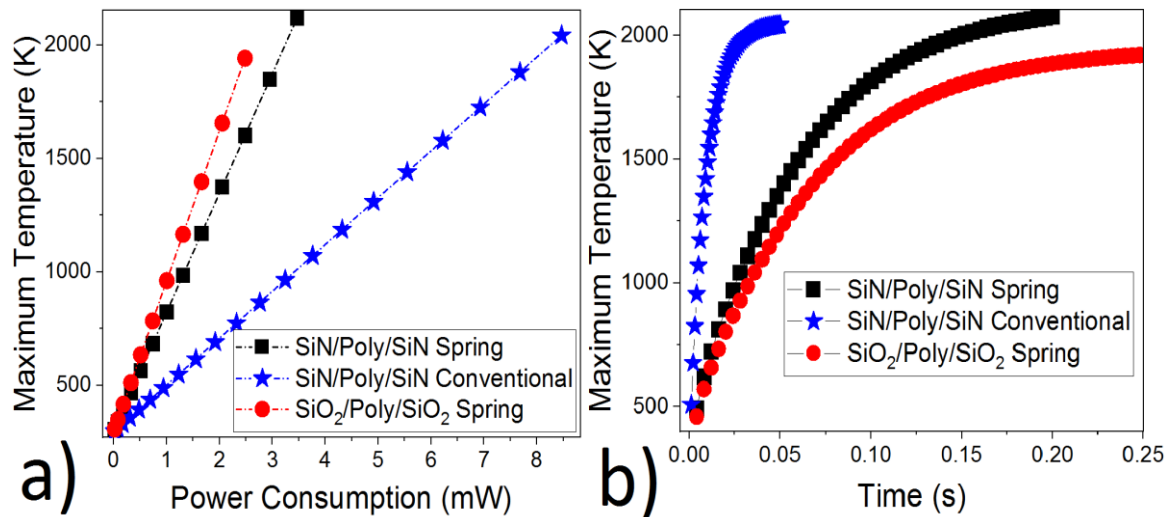


Figure 4. The performance comparison between Design 1, 2 & 3 via FEM simulation in terms of (A) Transient time response and (B) Power consumption to reach 2000 K

Response time and power consumption

The temperature profile and the maximum temperature with respect to applied bias voltage can be found via thermal conduction equation;

$$\Delta T = \frac{q' L^2}{2k} \quad (2)$$

Where ΔT is the temperature difference throughout the MHP bridges, q' is the heat generation, L is the bridge length and k is the thermal conduction constant.

Conventional design (design 2) has shorter and wider bridges compared to spring type design (design 1) that results in more heat loss throughout the beams and consequently smaller ΔT . This brings the necessity to apply higher power for the same amount of heat generation. Hence, it takes around 8.47 mW power consumption to reach 2043 K for design 2 while the power consumption for design 1 is 3.47 mW to reach 2119 K. In addition, design 3 takes less power (2.48 mW) to reach 1942 K in comparison to design 1 due to smaller thermal conductivity constant ($k_{\text{SiO}_2} (1.4 \times 10^6) < k_{\text{SiN}} (3.2 \times 10^6)$) (Fig 4A).

The transient time response is dominated by the power required to reach above 2000 K according to FEM simulation and this is attributed to the fact that, ΔT is proportional to the heat

generation (equation 2). It takes 50 ms and 8.47 mW for design 2, 200 ms and 3.47 mW for design 1 and 248 ms and 2.48 mW for design 3 (Fig 4B) to reach above 2000 K.

CONCLUSION

High thermal stress is one the most challenging design issue for the MHP and prevents its long-term usage in high temperature gas sensing and building a high temperature IR source. Here we presented solution methods to address the high thermal stress problem. Tough spring type design allows more thermal expansion compared to conventional design; it still results in high thermal stress that is not acceptable for long term reliable MHP design. On the other hand, using compatible materials drastically decreased the thermal stress even for conventional type design. An ultra-low thermal stress of 180 MPa at 2119 K was achieved by combining spring type design with compatible material stack in terms of thermal expansion constant (SiN/Polysilicon/SiN stack). The design promises a 3.47 mW power consumption with a 200 ms to reach 2076 K. These results open a way to design high temperature gas sensors (>1000 °C) for critical applications (sensing combustion gases, etc) and IOT applications in addition to building long term reliable IR sources.

REFERENCES

- Ahn JY, Kim SB, Kim JH, Jang NS, Kim DH, Lee HW, Kim JM, and Kim SH, 2016. A microchip initiator with controlled combustion reactivity realized by integrating Al/CuO nanothermite composites on a microhotplate platform. *IOP Journal of Micromechanics and Microengineering*, 26(1):1-10
- Barritault P, Brun M, Gidon S, Nicoletti S, 2011. Mid-IR source based on a free-standing microhotplate for autonomous CO₂ sensing in indoor applications. *Elsevier Sensors and Actuators A: Physical*, 172: 379-385
- Cardinale GF, Tustison RW, 1992. Fracture strength and biaxial modulus measurement of plasma silicon nitride films. *Elsevier Thin Solid Films*, 207: 126-130
- Chauhan VM, Hopper RH, Ali SZ, King EM, Udrea F, Oxley CH, Aylott JW, 2014. Thermo-optical characterization of fluorescent rhodamine B based temperature-sensitive nanosensors using a CMOS MEMS micro-hotplate. *Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical*, 192: 126-133
- Chowdhury AKMS, Akbar SA, Kapileshwar S, Schorr JR, 2001. A rugged oxygen gas sensor with solid reference for high temperature applications. *Journal of the electrochemical society*, 148: G91-G94
- Graf M, Barrettino D, Kirstein KU, Hierlemann A, 2006. CMOS microhotplate sensor system for operating temperatures up to 500. *Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical*, 117: 346-352
- Govindhan M, Sidhureddy B, Chen A, 2018. High Temperature Hydrogen Gas Sensor Based on Three-Dimensional Hierarchical Nanostructured Nickel-Cobalt Oxide. *ACS Applied Nano Materials*, 1: 6005-6014
- He A, Yu J, Wei G, Chen Y, Wu H, Tang Z, 2016. Short-Time Fourier Transform and Decision Tree-Based Pattern Recognition for Gas Identification Using Temperature Modulated Microhotplate Gas Sensors. *Journal of Sensors*, 2016: 1-12.
- Huang WC, Chen CN, Shen SH, Chen CC, 2009. Study of the annealing effect of low-temperature oxide on the etch rate in TMAH solutions for microheater applications. 2009 IEEE 3rd International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering, 18-21 October 2009, Tainan, Taiwan
- Liu Y, Parisi J, Sun X, Lei Y, 2014. Solid-State Gas Sensors for High Temperature Application – A review. *RCS Journal of Material Chemistry A*, 2: 9919-9943
- Mitzner KD, Sternhagen J, Galipeau DW, 2003. Development of a micromachined hazardous gas sensor array. *Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical*, 93: 92-99
- Mele L, Santagata F, Iervolino E, Mihailovic M, Rossi T, Tran AT, Schellevis H, Creemer JF, Sarro PM, 2012. A molybdenum MEMS microhotplate for high-temperature operation. *Elsevier Sensors and Actuators A: Physical*, 188: 173-180
- Mo Y, Okawa Y, Inoue K, Natukawa K, 2002. Low voltage and low-power optimization of micro-heater and its on-chip drive circuitry for gas array. *Sensors and Actuators A: Physical*, 100: 94-101
- Morozov O, Postnikov A, 2014. Mechanical strength study of SiO₂ isolation blocks merged in silicon substrate. *IOP Journal of Micromechanics and Microengineering*, 25: 1-11

- Müller L, Kapplinger I, Biermann S, Brode W, Hoffmann M, 2014. Infrared emitting nanostructures for highly efficient microhotplates” IOP Journal of Micromechanics and Microengineering. 24: 1-9
- Noda N, Hetnarski RB, Tanigawa Y, 2003. Thermal Stresses, Second Edition, New York, USA, 493 p.
- Peris M, Escuder-Gilabert L, 2009. A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta*, 638: 1-15
- Richter D, Fritze H, 2013. High temperature Gas Sensor. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, 1-46p.
- Roy S, Sarkar CK, Bhattacharyya P, 2012. A highly sensitive methane sensor with nickel alloy microheater on micromachined Si substrate. Elsevier Solid-State Electronics, 76: 84-90
- Sama J, Seifner MS, Domenech-Gil G, Santander J, Calaza C, Moreno M, Gracia I, Barth S, Romano-Rodriguez A, 2017. Low temperature humidity sensor based on Ge nanowires selectively grown on suspended microhotplates. Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical, 243: 669-677
- Schwebel T, Fleischer M, Meixner H, 2000. A selective, temperature compensated O₂ sensor based on Ga₂O₃ thin films. Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical, 65: 176-180
- Sharpe WN, Yuan JB, Vaidyanathan R, 1997. Measurements of Young's modulus poisson's ratio, and tensile strength of polysilicon. Proceedings IEEE The Tenth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robots, 26-30 January 1997, Nagoya, Japan
- Silvestri C, Riccio M, Poelma RH, Morana B, Vollebregt S, Santagata F, Irace A, Zhang GQ and Sarro PM, 2016. Thermal characterization of carbon nanotube foam using MEMS microhotplates and thermographic analysis. *RCS Nanoscale*, 15:1-10
- Steinhauer S, Chapelle A, Menini P, Sowwan M, 2016. Local CuO Nanowire Growth on Microhotplates: In Situ Electrical Measurements and Gas Sensing Application. *ACS Sensors*, 1: 503-507.
- Yamazoe N, 2005. Toward innovations of gas sensor technology. Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical, 108: 2-14
- Yu S, Gulari E, Kanicki J, 1996. Selective deposition of polycrystalline silicon thin films at low temperature by hot wire chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 68: 2681-2683

Al/CdZnO/p-Si (MIS) Yapısının Voltaja Bağlı Arayüzey Durumlarının ve Bu Durumların Gevşeme Sürelerinin Admitans Metodu İle İncelenmesi

Esra ERBİLEN TANRIKULU^{1*}

ÖZET: Al/CdZnO/p-Si (MIS) yapısının voltaja bağlı arayüzey durumları / tuzakları (N_{ss}) ve bu durumların gevşeme süreleri (τ) 5 kHz-1 MHz frekans aralığındaki C-V-f ve G/ω -V-f ölçümleri kullanılarak admitans yöntemi ile incelenmiştir. Hem C hem de G/ω değerleri voltaj ve frekansın güçlü bir fonksiyonu olarak bulundu ve bu değerler hemen hemen her voltaj için azalan frekansla artar. Düşük frekanslarda elde edilen daha yüksek C ve G değerleri, CdZnO/p-Si arayüzeyi arasında yer alan N_{ss} varlığından kaynaklanmaktadır. Düşük frekanslarda, tuzaklardaki yüklerin gevşeme süresi uygulanan ac sinyalin periyodundan ($\tau \geq T$) daha büyüktür, bu nedenle ölçülen C ve G/ω değerlerine katkıda bulunabilirler. Ayrıca, N_{ss} varlığı yapının hesaplanan paralel iletkenlik (G_p/ω)- $\ln f$ eğrilerinde bir pike neden olur. Böylece, hem N_{ss} hem de τ değerleri, sırasıyla pik değerinden ve pikin konumundan hesaplandı. N_{ss} ve τ değerleri, sırasıyla 1.7 V'da $1.65 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 31.4 μs ve 3 V'da $1.39 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 9.18 μs arasında değişmiştir. Bu değerler oda sıcaklığında bu yapılar için çok uygundur.

Anahtar Kelimeler: Admitans metodu, Arayüzey durumları, Gevşeme süresi, Al/CdZnO/p-Si (MIS) tip yapılar

Investigation of the Voltage Dependent Surface States and Their Relaxation Time of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) Structure Via Admittance Method

ABSTRACT: The voltage dependent surface states/traps (N_{ss}) and their relaxation time (τ) of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure were investigated with admittance method using C-V-f and G/ω -V-f measurements in the frequency range of 5 kHz-1 MHz. Both the values of C and G/ω were found as strong function of voltage and frequency and they increase with decreasing frequency almost for each voltage. The obtained higher values of C and G at the low frequencies are due to the presence of N_{ss} located between CdZnO/p-Si interfaces. At low frequencies, the relaxation time of the charges at the traps is larger than the period ($\tau \geq T$) of the applied ac signal, so they can contribute to the measured C and G/ω values. In addition, the presence of N_{ss} causes a peak at the extracted parallel conductance (G_p/ω) versus $\ln f$ curves of the structure. Thus, both the values of N_{ss} and τ were calculated from the peak value and its position, respectively. The values of N_{ss} and τ ranged from $1.65 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 31.4 μs at 1.7 V and $1.39 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 9.18 μs at 3 V, respectively. These values are very suitable for these structures at room temperature.

Keywords: Admittance method, Surface states, Relaxation time, Al/CdZnO/p-Si (MIS) type structures,

¹ Esra ERBİLEN TANRIKULU (Orcid ID: 0000-0003-3945-3536), Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü Ankara, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Esra ERBİLEN TANRIKULU e-mail: eerbilen@gazi.edu.tr

INTRODUCTION

In order to separate the metal from the semiconductor, thereby preventing the interface diffusion and the chemical reaction between the metal and the semiconductor, a variety of insulator/oxide/organic interface layers are inserted at M/S interface. The existence of this interfacial layer quite changes and improves the properties of the metal-semiconductor (MS) type diodes (Nicollian and Brews, 1982; Demirezen et al., 2017; Durmuş and Altındal, 2017; Nikravan et al., 2017; Taşçıoğlu et al., 2018; Tanrikulu et al., 2018; Güçlü et al., 2019). Usually the C-V characteristics of MIS or MOS structures are expected to be independent of frequency, but in reality situation is quite different; it becomes dependent of frequency and voltage due to the effects of N_{ss} , R_s , thickness and homogeneity of interlayer and barrier height at M/S interface, surface and fabrication processes. For example, the presence of N_{ss} and R_s causes a peak behavior in the C-V plots in depletion/inversion and accumulation region, respectively. While N_{ss} are more effective both in inversion and depletion regions at low frequencies, R_s is dominate at high frequency only at accumulation region.

The existence of N_{ss} and restructure and reordering of them under bias voltage give shifts the peak position, but R_s and interfacial layer lead to bending or concave curvature of the C-V at accumulation region. (Nicollian and Goetzberger, 1965; Card and Rhoderick, 1971; Kar and Dahlke, 1972; Chattopadhyay and Raychaundhuri, 1993; Reddy et al., 2013). In this case, the applied voltage will be shared between interfacial layer, R_s . and depletion layer. Therefore, it can be concluded that it is crucial to evaluate and extract the N_{ss} as a function of applied voltage and frequency. The sources of these N_{ss} are usually crystal defects such as dangling bonds, dislocations, and some organic impurities in the laboratory environment. They

also depend on the chemical composition of the interfacial layer and they can trade charges with the semiconductor. At the low frequencies, the lifetime of the charges at the traps is smaller than the period of the alternating signal, so that these charges can yield an extra C and G to the measured values, but at high frequencies, this contribution is low so it can be ignored. There are several suggested methods in the literature to extract the N_{ss} values such as forward bias current-voltage (Card and Rhoderick, 1971; Akhlaghi et al., 2018; Büyükbaş Uluşan et al., 2018; Tanrikulu, 2018), the high-low frequency capacitance ($C_{HF}-C_{LF}$) (Castagne and Vapaille, 1971; Nicollian and Brews, 1982; Nikravan et al., 2017), quasi-static capacitance (Kuhn, 1970), surface admittance (Karma and Varma, 1985), Hill-Coleman (Hill and Coleman, 1980) and admittance techniques (Nicollian and Goetzberger, 1967; Nicollian and Brews, 1982; Yakuphanoglu, 2008; Yücedağ, 2009; Engel-Herbert et al., 2010; Altındal et al., 2012; Kaya et al., 2014; Padma et al., 2017; Demirezen et al., 2017; Tecimer et al., 2018). Among them, admittance method which is suggested by Nicollian and Goetzberger gives the most accurate and sensitive results rather than other and this method is based on the conductance loss resulting from the trade of charges between N_{ss} and semiconductors when an ac signal applied. This method also provides the determination of lifetime of the charges at the traps referred τ .

The intention of this study is to calculate the voltage dependent profile of N_{ss} and their τ of the prepared Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure by evaluating the admittance measurements. For this purpose, the C-V and G/ω -V measurements were carried out between 5 kHz and 1 MHz at room temperature and then G_p/ω vs $\ln(f)$ plots were drawn for various bias voltage to calculate the values of N_{ss} and τ from the peak values of them for each bias voltage.

MATERIAL AND METHOD

Al/CdZnO/p-Si (MIS) structures were produced on p-type (B-doped) Si wafer with (100) surface orientation, 350 mm thickness and $1.36 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ doping acceptor atoms. The detailed preparation process of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) structures can be found in our previous study (Taşçıoğlu et al., 2018). Admittance measurements included the C-V and G/ω -V measurements were performed between 5kHz-1MHz at room temperature by the HP 4192 A LF impedancemeter with $40 \text{ mV}_{\text{rms}}$ test signal.

RESULTS AND DISCUSSION

The Fig. 1 reveals the observed C-Ln(f) characteristics of Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure between 5 kHz and 1 MHz frequencies, 0.2 V

and 1.7 V voltages by 100 mV steps. As shown in this figure that at low frequencies C values increase with increasing voltage while at high frequencies they become almost independent of voltage. In addition, for each voltage value, C values decrease with increasing frequency due to the presence of N_{ss} which are more effective at low frequencies, because the τ of the charges at the N_{ss} is smaller than the T so that these charges can contribute to the measured C and G/ω values. Contrarily, at high frequencies, the lifetime of the charges at the N_{ss} is greater than the period of the applied ac signal. In other words, these charges cannot follow the ac signal easily, so that it cannot contribute the measured values or this contribution is small to negligible.

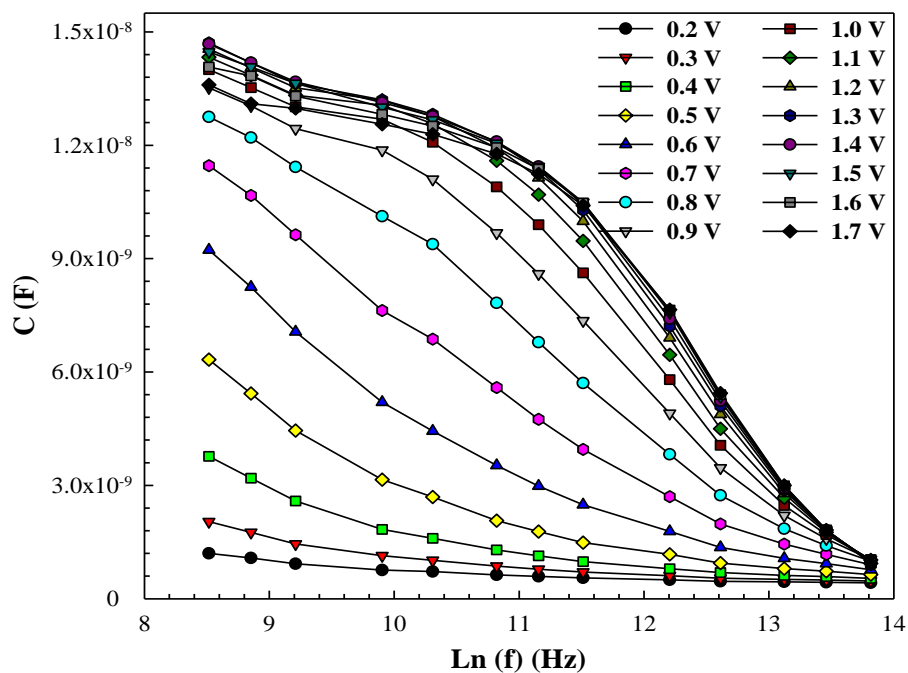


Figure 1: The C- Ln (f) curves of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure for various applied bias voltages at room temperature.

Fig. 2 displays the G/ω - Ln (f) curves of Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure in the voltage range of 0.2 to 1.7 V with 0.1 V steps. Similarly with C-Ln (f) curves, the G/ω values also decrease with increasing frequency almost exponentially due to the contribution of N_{ss} such

as mentioned above. Also, it can be seen from the figure, while at low frequencies G/ω values have voltage dispersion, at high frequencies they are almost constant. The similar changes in C and G/ω values with frequency and applied bias voltage for different structures are reported in

the literature and usually were based upon the existence of N_{ss} and their a special distribution between interlayer and semiconductor in the forbidden bandgap of semiconductor at the junction (Tecimer et al., 2014; Kaya et al., 2014; Orak and Koçyiğit, 2016; Ejderha et al., 2018;

Badali et al., 2018; Reddy et al., 2018; Karabulut, 2018; Tanrikulu et al., 2018; Maril et al., 2018;). It is explicit that the changes in the C and G become more pronounced at low frequency and higher forward bias voltages.

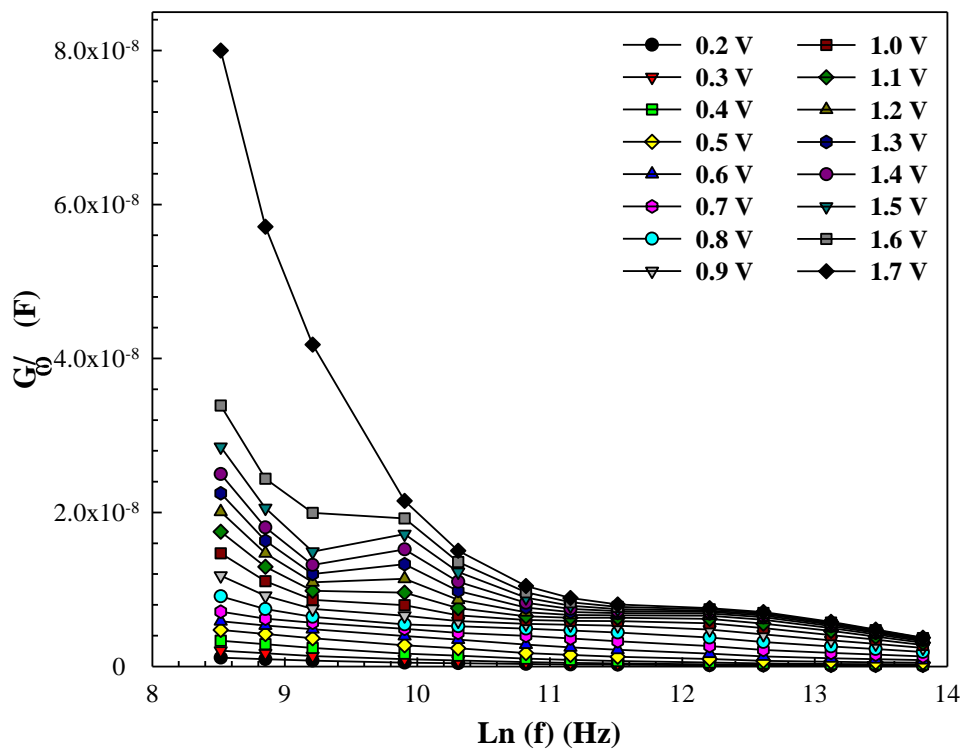


Figure 2: The G_p/ω - $\ln(f)$ curves of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure for various applied bias voltages at room temperature.

There are various suggested methods to determine the N_{ss} values at different voltage and frequency regions. In this study, the admittance method developed by Nicollian and Goetzberger is preferred due to its accuracy and sensitivity. Additionally, for MIS or MOS type structures, this method can also specify bulk and interface defects. When an ac signal is applied onto devices, Fermi energy oscillates about the medium positions governed by dc bias. According to this method, the voltage or energy density distribution of N_{ss} is identified by means of the loss resulting from alters in their occupancy caused by small variations of gate voltage. This energy loss is measured as an

equivalent parallel conductivity given with the following equation;

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega G_m C_i}{G_m^2 + \omega^2 (C_i - C_m)^2} = \frac{q N_{ss}}{2\omega\tau} \ln(1 + \omega^2 \tau^2) \quad (1)$$

In Eq.1, q is the electron charge, ω is the angular frequency ($=2\pi f$), τ is the relaxation time of the charges at the surface states, G_m and C_m are the measured conductance and capacitance at any given bias voltage, respectively. The parallel conductance values at various voltages were calculated using measurements results in Eq.1 and the G_p/ω - $\ln(f)$ curves were drawn and given in Fig.3.

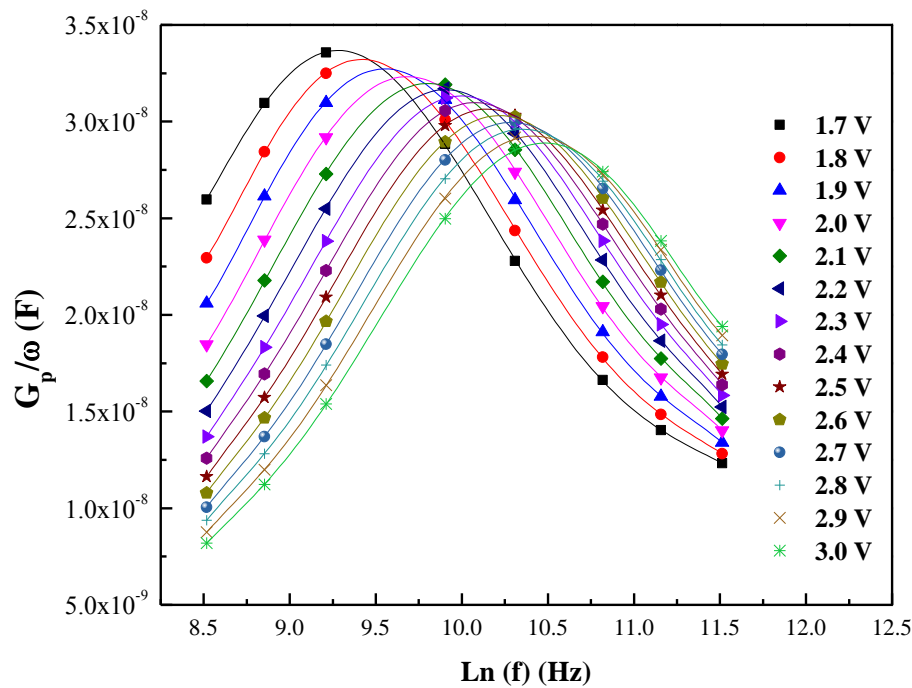


Figure 3: The G_p/ω - $\text{Ln}(f)$ curves of the Al/CdZnO/p-Si (MIS) structure for various applied bias voltages at room temperature.

It is clear that the $G_p/\omega - \text{Ln}(f)$ curves have a peak only between 1.7 and 3.0 V, and peak position shifts to higher frequencies while its intensity decreases with increasing applied voltage due to restructure and reordering of charges at surface states or traps. These changes in the parallel conductance with frequency and applied bias voltage are expected behaviors according the surface states or trap model. The N_{ss} and τ were determined from the intensity and position of this peak with following relations, respectively (Nicollian and Goetzberger, 1965; Card and Rhoderick, 1971; Kar and Dahlke, 1972; Nicollian and Brews, 1982; Demirezen et al., 2017);

$$N_{ss} = \frac{(G_p/\omega)_{max}}{0.402 qA} \tag{2a}$$

$$\tau = \frac{1.98}{\omega_p} \tag{2b}$$

In order to see the change of N_{ss} and τ with applied voltage, the $N_{ss}-\tau-V$ plots were drawn and shown in Fig. 4.

As can be seen in Fig.4, both N_{ss} and τ values decrease with increasing applied voltage. These results confirm that the N_{ss} is influential in the depletion region and at low frequencies. The N_{ss} and τ were determined as $1.65 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and $31.4 \mu\text{s}$ at 1.7 V and $1.39 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $9.18 \mu\text{s}$ at 3 V, respectively. It can be said that the determining the voltage or energy dependent profile of N_{ss} and τ in the wide range of frequency and applied bias voltage is very substantial to take more accurate and reliable results on the performance of the MS structure with an interfacial layer. In addition, the orders of calculated values of N_{ss} and τ of the prepared Al/CdZnO/p-Si (MIS) type structure at room temperature are more suitable for MS, MIS, and similar electronic devices in the application.

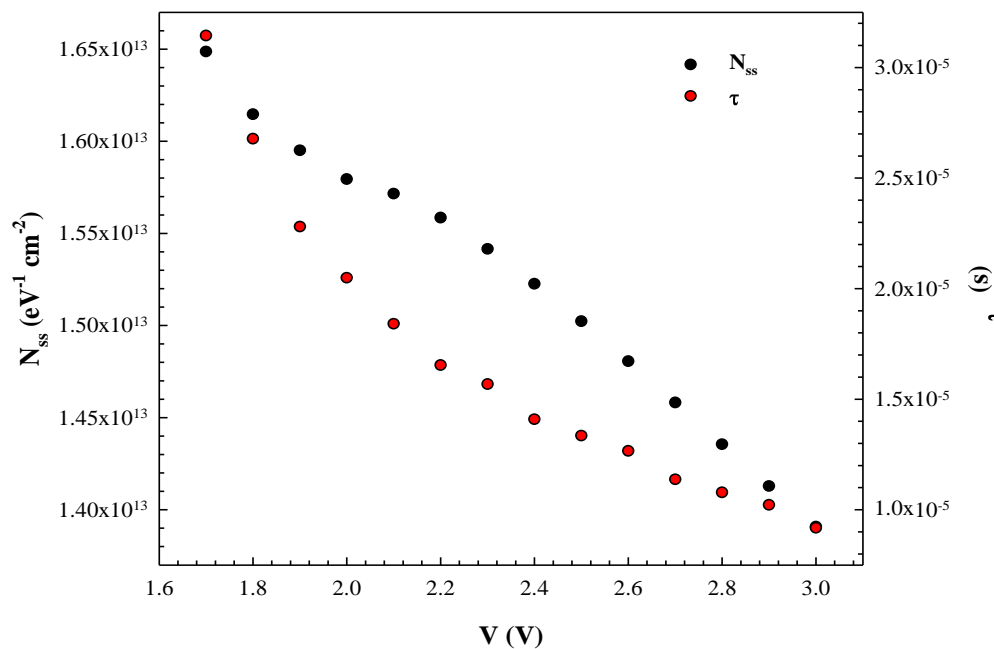


Figure 4: The voltage dependent profiles of N_{ss} and their relaxation time obtained from admittance method for the Al/CdZnO/p-Si (MIS) type structure at room temperature.

CONCLUSION

Voltage dependent profiles of the N_{ss} and τ are obtained with admittance method using C-Ln (f) and G/ω -Ln (f) plots for various voltages. Both the C and G/ω values were found strong function of voltage and frequency and they decrease with increasing frequency due to the presence of the N_{ss} depend on their relaxation time especially at low frequencies and higher forward bias voltages. But, this contribution at higher frequencies was found can be neglected. In addition, the obtained parallel conductance vs Ln(f) plots show a peak, but its position and intensity depend on frequency and voltage. Thus, both the values of N_{ss} and τ were calculated from these peak intensity and position with admittance method, respectively. According to experimental results, the N_{ss} and τ were determined as $1.65 \times 10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$ and $31.4 \mu s$ at 1.7 V and $1.39 \times 10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$, $9.18 \mu s$ at 3 V, respectively. Experimental results confirmed that N_{ss} is dominant at the low frequency and depletion region. It is clear that the obtained orders of

calculated the values of N_{ss} and τ of the prepared Al/CdZnO/p-Si (MIS) type structure are more suitable for MS, MIS, and similar electronic devices in the application.

REFERENCES

- Akhlaghi E A, Badali Y, Altındal Ş, Azizian-Kalandaragh Y, 2018. Preparation of mixed copper/PVA nanocomposites as an interface layer for fabrication of Al/Cu-PVA/p-Si Schottky structures. *Physica B: Condensed Matter*, 546; 93-98.
- Altındal Ş, Şafak Asar Y, Kaya A, Sönmez Z, 2012. Investigation of interface states in Al/SiO₂/p-Si (MIS) structures with 50 and 826 Å SiO₂ interfacial layer using admittance spectroscopy method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14; 998-1004.
- Badali Y, Nikravan A, Altındal Ş, Uslu İ, 2018. Effects of a Thin Ru-Doped PVP Interface Layer on Electrical Behavior of Ag/n-Si Structures. *Journal of Electronic Materials*, 47; 3510-3520.

- Büyükbaş Uluşan A, Tataroğlu A, Azizian-Kalandaragh Y, Altındal Ş, 2018. On the conduction mechanisms of Au/ (Cu₂O–CuO–PVA)/n-Si (MPS) Schottky barrier diodes (SBDs) using current–voltage–temperature (I–V–T) characteristics. *Journal of Material Science: Materials in Electronic*, 29; 159–170.
- Card HC, Rhoderick EH, 1971. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4; 1589-1601.
- Castagne R, Vapaille A, 1971. Description of the SiO₂-Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements. *Surface Science*, 28; 157-193.
- Chattopadhyay P, Raychaundhuri B, 1993. Frequency dependence of forward capacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes. *Solid-State Electronics*, 36; 605-610.
- Demirezen S, Kaya A, Altındal Ş, Uslu İ, 2017. The energy distribution profile of interface traps and their relaxation times and capture cross sections of Au/GO-doped PrBaCoO nanoceramic/n-Si capacitors at room temperature. *Polymer Bulletin*, 74; 3765-3781.
- Durmuş P, Altındal Ş, 2017. Two-diode behavior in metal-ferroelectric-semiconductor structures with bismuth titanate interfacial layer. *International Journal of Modern Physics B*, 31; 1750197.
- Ejderha K, Orak I, Duman S, Türüt A, 2018. The Effect of Thermal Annealing and Measurement Temperature on Interface State Density Distribution and Time Constant in Ni/n-GaP Rectifying Contacts. *Journal of Electronic Materials*, 47; 3502-3509.
- Engel-Herbert R, Hwang Y, Stemmer S, 2010. Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/III-V semiconductor interfaces. *Journal of Applied Physics*, 108; 124101-15.
- Güçlü ÇŞ, Özdemir AF, Karabulut A, Kökce A, Altındal Ş, 2019. Investigation of temperature dependent negative capacitance in the forward bias C-V characteristics of (Au/Ti)/Al₂O₃/n-GaAs Schottky barrier diodes (SBDs). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89; 26-31.
- Hill WA, Coleman CC, 1980. A single-frequency approximation for interface-state density determination. *Solid-State Electronics*, 23; 987-993.
- Kar S, Dahlke WE, 1972. Interface states in MOS structures with 20–40 Å thick SiO₂ films on nondegenerate Si. *Solid-State Electronics*, 15; 221-237.
- Karabulut A, 2018. Dielectric Characterization of Si-based Heterojunction with TiO₂ Interfacial Layer. *Iğdır University journal of the Institute of Science and Technology*, 8; 119-129.
- Karma S, Varma S, 1985. Determination of silicon-silicon dioxide interface state properties from admittance measurements under illumination. *Journal of Applied Physics*, 58; 4256-4266.
- Kaya A, Sevgili Ö, Altındal Ş, 2014. Energy density distribution profiles of surface states, relaxation time and capture cross-section in Au/n-type 4H-SiC SBDs by using admittance spectroscopy method. *International Journal of Modern Physics B*, 28; 1450104-16 pages.
- Kaya A, Tecimer H, Vural Ö, Taşdemir İH, Altındal Ş, 2014. Capacitance/Conductance-Voltage-Frequency Characteristics of Au/PVC+TCNQ/p-Si Structures in Wide Frequency Range. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61; 584-590.
- Kuhn M, 1970. A Quasi-Static Technique for MOS C-V and Surface State Measurements. *Solid State Electronics*, 13; 873-885.

- Maril E, Tan SO, Altındal Ş, Uslu İ, 2018. Evaluation of Electric and Dielectric Properties of Metal-Semiconductor Structures With 2% GC-Doped-($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ga}_{0.0001}\text{O}_x$) Interlayer. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65; 3901-3908.
- Nicollian EH, Brews JR, 1982. *Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) Physics and Technology*. Wiley, New York-ABD.
- Nicollian EH, Goetzberger A, 1965. MOS Conductance Technique for Measuring Surface State Parameters. *Applied Physics Letters*, 7; 216-219.
- Nicollian EH, Goetzberger A, 1967. The Si-SiO₂ Interface - Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique. *The Bell System Technical Journal*, 46; 1055-1133.
- Nikravan A, Badali Y, Altındal Ş, Uslu İ, Orak İ, 2017. On the Frequency and Voltage-Dependent Profiles of the Surface States and Series Resistance of Au/ZnO/n-Si Structures in a Wide Range of Frequency and Voltage. *Journal of Electronic Materials*, 46; 5728-5736.
- Orak İ, Koçyiğit A, 2016. The Electrical Characterization Effect of Insulator Layer between Semiconductor and Metal. *Iğdır University journal of the Institute of Science and Technology*, 6; 57-67.
- Padma R, Sreenu K, Rajagopal Reddy V, 2017. Electrical and frequency dependence characteristics of Ti/polyethylene oxide (PEO)/p-type InP organic-inorganic Schottky junction. *Journal of Alloys and Compounds*, 695; 2587-2596.
- Reddy MSP, Lee J-H, Jang J-S, 2013. Frequency dependent series resistance and interface states in Au/bio-organic/n-GaN Schottky structures based on DNA biopolymer. *Synthetic Metals*, 185-186; 167-171.
- Reddy V N, Padma R, Gunasekhar K R, 2018. Analysis of electronic parameters and frequency-dependent properties of Au/NiO/n-GaN heterojunctions. *Applied Physics A*, 124; 79.
- Tanrikulu EE, Altındal Ş, Azizian-Kalandaragh Y, 2018. Preparation of (CuS-PVA) interlayer and the investigation their structural, morphological and optical properties and frequency dependent electrical characteristics of Au/(CuS-PVA)/n-Si (MPS) structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29; 11801-11811.
- Tanrikulu H, Tataroğlu A, Tanrikulu EE, Büyükbaş Uluşan A, 2018. Electrical characterization of MIS diode prepared by magnetron sputtering. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 56; 142-148.
- Taşcıoğlu İ, Tan S O, Yakuphanoglu F, Altındal Ş, 2018. Effectuality of Barrier Height Inhomogeneity on the Current-Voltage-Temperature Characteristics of Metal Semiconductor Structures with CdZnO Interlayer. *Journal of Electronic Materials*, 47; 6059-6066.
- Tecimer H, Tan S O, Altındal Ş, 2018. Frequency-Dependent Admittance Analysis of the Metal-Semiconductor Structure with an Interlayer of Zn-Doped Organic Polymer Nanocomposites. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65; 231-236.
- Tecimer H, Uslu H, Alahmed Z A, Yakuphanoglu F, Altındal Ş, 2014. On the frequency and voltage dependence of admittance characteristics of Al/PTCDA/p-Si (MPS) type Schottky barrier diodes (SBDs). *Composites Part B*, 57; 25-30.
- Yakuphanoglu F, 2008. Analysis of interface states of metal-insulator-semiconductor photodiode with n-type silicon by conductance technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 147; 104-109.
- Yücedağ İ, 2009. On the Density Distribution Profiles of Interface States in Al/SiO₂/p-Si (MIS) Structures. *e-Journal of New World Sciences Academy*, 4; 518-526.

Catalyst-Free Synthesis of Thiosemicarbazone and Rhodanine derivatives and Their Schottky Diode Applications

Sinan BAYINDIR¹, Mehmet Akif ŞAHİNKAYA², İkrâm ORAK^{3*}

ABSTRACT: In the present study, organic materials Bis(TSC)-Ph and novel Bis(Rh)-Ph were synthesized and used such as interfacial layer for diode applications. Al/ Bis(TSC)-Ph/p type Si and Al/ Bis(Rh)-Ph/p type Si Schottky diodes were fabricated with spin coating and thermal evaporation methods. The electrical parameters were investigated by using capacitance-voltage (C-V) and conductance-voltage (G-V) measurements at various frequencies from 30 kHz to 5 Mhz at room temperature. The effect of frequency on device performance was examined and compared with each other. The some basically parameters such as acceptor concentration (N_a), interface states (N_{ss}), Fermi level (E_f) and barrier height (Φ_B) were also calculated from C^{-2} -V measurements. According to these results, as expected, it was determined that Bis(Rh)-Ph organic layer, which is containing the rhodanine group, is more suitable than Bis(TSC)-Ph for C-V and G-V performances.

Keywords: Schottky diode, MPS structures, Organic molecules

Tiyosemikarbazon ve Rodanın Türevlerinin Katalizörsüz Sentezi ve Onların Schottky Diyot Uygulamaları

ÖZET: Bu çalışmada, Bis(TSC)-Ph ve yeni Bis(Rh)-Ph organik malzemeleri sentezlendi ve diyot uygulamaları için arayüzey elemanı olarak kullanıldı. Al/Bis(TSC)-Ph/p-Si ve Al/ Bis(Rh)-Ph/p-Si Schottky diyotları termal buharlaştırma ve döndürme metodları ile fabrikasyonları yapıldı. Oda sıcaklığında 30kHz ile 5MHz aralığında çeşitli frekanslarda kapasitans-voltaj (C-V) ve kondüktans-voltaj (G-V) ölçümleri kullanılarak elektriksel parametreler incelendi. Aygıt performansında frekansın etkisi incelendi ve her bir diyot için karşılaştırıldı. Akseptör konsantrasyonu (N_a), arayüzey durumları (N_{ss}), Fermi seviyesi (E_f) ve bariyer yüksekliği (Φ_b) gibi bazı temel parametreler C^{-2} -V ölçümlerinden hesaplandı. Bu sonuçlara göre, beklendiği gibi, rodanın grubunu içeren Bis (Rh)-Ph organik katmanının C-V ve G-V performansları için Bis (TSC)-Ph'den daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schottky diyot, MPS yapılar, Organik moleküller

¹ Sinan Bayındır (Orcid ID: 0000-0002-7845-4497), Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Art, Bingol University, Bingol, Turkey

² Mehmet Akif Şahinkaya² (Orcid ID: 0000-0001-6461-8959), Department of Physics, Faculty of Sciences and Art, Bingol University, Bingol, Turkey

³ İkrâm Orak (Orcid ID: 0000-0003-2318-9718), Vocational School of Health Services, Bingol University, Bingol, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: İkrâm Orak, e-mail: ikramorak@gmail.com

INTRODUCTION

Recently, the organic interfacial materials are commonly used some electronic and optoelectronic device applications between metal and semiconductor (Majumdar et al., 2009; Aksoy and Caglar, 2012). These structures are called metal-polymer-semiconductor (MPS). MPS structures play a major role in the improvement of electronic and optoelectronic integrated circuit performance. The organic interfacial materials are used in diode, thin film transistor and solar cell applications (Kaçus et al.; Kaya et al., 2016; Oruc et al., 2015; Orak et al., 2015). MPS structures have been examined by many scientists and their electrical properties have been revealed by different fabrication processes. One of the most important fabrication processes is the spin coating technique. This technique has many advantages such as cheap, easy coating and surface homogeneity (Karabulut et al., 2018; Güclü et al., 2019). Especially, the efficiency and electrical performance of MPS structure are depend on some parameters such as conduction mechanism, frequency, temperature, inhomogeneity surface preparation, growth, thickness, series resistance (R_s) and barrier height (Cifci et al., 2018; Bilkan et al., 2015). Organic-inorganic Schottky junction have been fabricated with polyethylene oxide (PEO). Some electrical parameter of this device such as interface states and series resistance calculated capacitance and conductance experimental measurements (Padma et al., 2017). Dielectric constant and dielectric loss calculated with various frequencies. The material used in the interface layer has an important role in influencing the electrical parameters. The existence of an interfacial layer, the performances of device also affects in a positive or negatively. Otherwise, doping metal particles to the organic interface layer, the performance of the devices has been increased. The electrical characteristics of devices depend on used interface layers (Tanrikulu et al., 2018).

In this study, the organic interfacial materials were used to improve the efficiency and electrical performance of the conduction mechanism. the organic materials such as Bis(TSC)-Ph and Bis(Rh)-Ph were synthesized. The Al/Bis(TSC)-Ph/p-Si and Al/Bis(Rh)-Ph/p-Si were fabricated for Schottky diode applications. C-G-V characteristics were investigated and some main electrical parameters were calculated as function of frequency and voltage. The performances of C and G were compared with each other.

MATERIAL AND APPARATUS

All chemicals and solvents were commercially available from Merck or Sigma-Aldrich. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were recorded on a 400 (100)-MHz Bruker spectrometer.

Synthesis of bis-thiosemicarbazone (TSC) and bis-rhodanine (Rh)-appended phenyl derivatives

The synthesis of *Bis(TSC)-Ph*: To a solution of 1,1'-(1,4-phenylene)bis(ethan-1-one) (**1**, 100.0 mg, 0.62 mmol) in ethanol (10 mL) was added slowly to the solution of hydrazinecarbothioamide (**2**, TSC, 112.0 mg, 1.24 mmol) using dropwise. The reaction mixture was stirred for overnight at room temperature without catalyst, and was monitored by TLC. After the completion of the reaction, the red product formed was recrystallized from ethanol, filtered, and dried in vacuo. After recrystallization, *Bis(TSC)-Ph* (201.0 mg, 81%) was obtained as isomeric mixture. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 10.23 (s, NH, 2H), 8.52 (bs, NH₂, 2H), 8.19 (bs, NH₂, 2H), 7.88-7.83 (m, =CH, 4H), 2.24 (s, CH₃, 6H). The obtained spectral data are consistent with the literature (Liu et al., 2008)

The synthesis of *Bis(Rh)-Ph*: To a solution of 1,1'-(1,4-phenylene)bis(ethan-1-one) (**1**, 100.0 mg, 0.62 mmol) in ethanol (10 mL) was added slowly to the solution of 3-amino-2-

thioxothiazolidin-4-one (**3**, Rh, 182.0 mg, 1.24 mmol) using dropwise. The reaction mixture was stirred for overnight at room temperature without catalyst, and was monitored by TLC. After the completion of the reaction, the red product formed was recrystallized from ethanol, filtered, and dried in vacuo. After recrystallization, *Bis(Rh)-Ph* (241.0 mg, 92%) was obtained as yellow solid (m.p.>300°C). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.13-8.10 (m, =CH, 4H), 4.44 (bs, CH₂, 4H), 2.29 (s, CH₃, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 195.7, 177.7, 168.9, 138.2, 128.0, 35.2, 17.2.

Chemistry

To endow the phenyl-based organic semiconductor with new functionalities and broaden their useful applications, we designed the molecular structures of a group of bis-

thiosemicarbazone (TSC) or bis-rhodanine (Rh)-appended phenyl derivatives (*Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph*) and elaborated one-step reaction routes for their syntheses (Figure 1). Our research aim to synthesize of bis-thiosemicarbazone (TSC) derivative or new derivative of bis-rhodanine (Rh)-appended phenyl derivative by a green approach and to investigate the photoresponsivity properties of these ligands. In this context, the reaction of 1,1'-(1,4-phenylene)bis(ethan-1-one) (**1**) with two equivalent of TSC (**2**) and two equiv. of Rh (**3**) in ethanol at room temperature gave compounds *Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph* in 94%, and 92% yields, respectively (Figure 1A and 1B). Detailed procedures and characterization can be found in the experimental section and Figure 2.

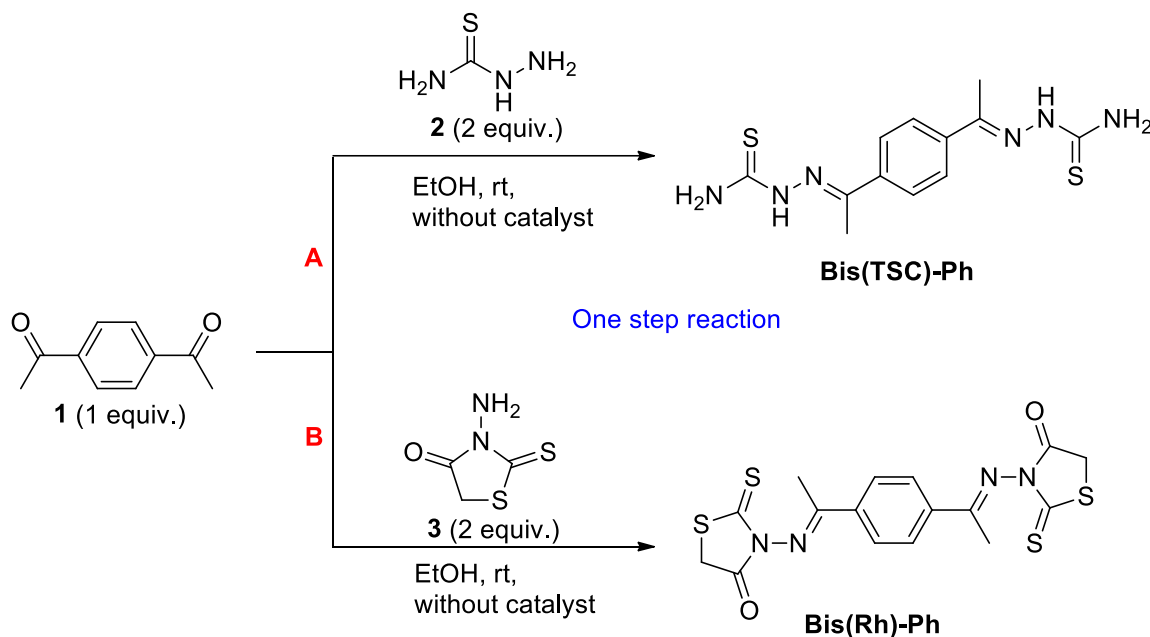


Figure 1. Synthesis of *Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph*

The synthesis of the novel bis-rhodanine (Rh)-appended phenyl derivative (*Bis(Rh)-Ph*) was also carried out with a green and effective approach in this study. The photo physical properties of *Bis(Rh)-Ph* were compared with another compound *Bis(TSC)-Ph*. The ¹H NMR

and APT ¹³C NMR spectra of bis-rhodanine (Rh)-appended phenyl derivative (*Bis(Rh)-Ph*) are shown in Figure 2. When the ¹H NMR spectrum of *Bis(Rh)-Ph* is examined, it is seen that the four aromatic =CH proton peaks are resonance at 8.13-8.10 (m, =CH, 4H) ppm.

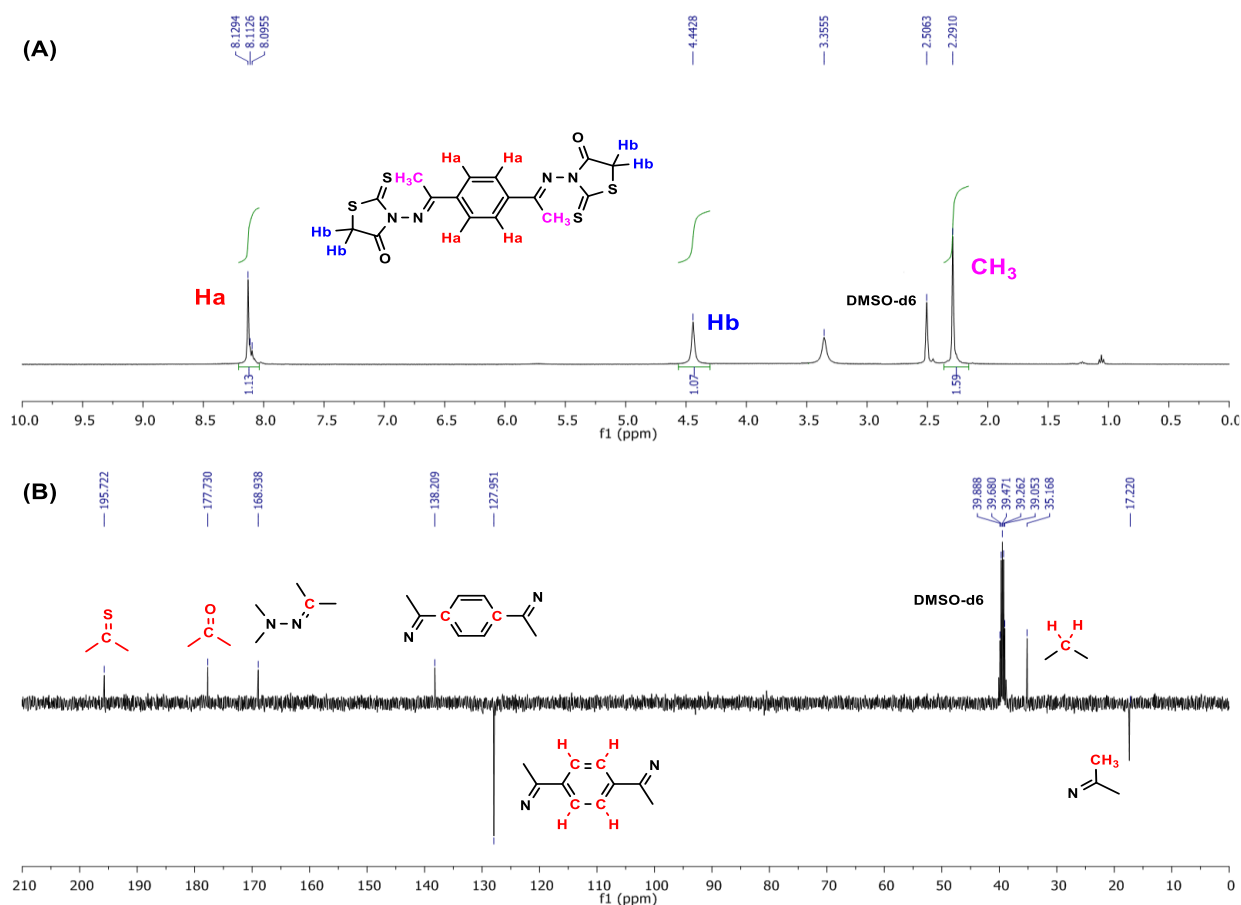


Figure 2. ^1H NMR (A) and APT ^{13}C NMR (B) spectrums of *Bis(Rh)-TPE*.

At the same time, it is seen that protons of CH_2 and CH_3 groups in the structure of the target molecule gave resonance signals at 4.44 (bs, CH_2 , 4H) ppm and 2.29 (s, CH_3 , 6H) ppm, respectively (Figure 2A). On the other hand, when the ^{13}C NMR spectrum of *Bis(Rh)-Ph* is examined, it is seen that seven carbon resonance signals are resonance at 195.7, 177.7, 168.9, 138.2, 128.0, 35.2, and 17.2 ppm (Figure 2B). The presence of aza-ylide group carbon (N-N=CH-) peak which is resonance at 168.9 ppm is the most important indicator that the reaction has taken place and that the target product is obtained (Figure 2B).

The fabrication of Al/*Bis(TCS)-Rh* and *Bis(Rh)-Ph*/p-type Si/Al heterojunctions

The experimental procedure and the device of schematic diagrams were also given in Figure 3. The double polished side p-type Si (111)

wafer with 525 μm thickness and 3-5 $\Omega\text{-cm}$ resistivity was used as substrate wafer for MPS structures. Before ohmic contact, the wafer was cut into small part such as 2.0x2.0 mm^2 area. Firstly, the small pieces were first washed in an ultrasonic bath with deionize (DI) water. Secondly, the small semiconductor pieces were basically cleaned using the RCA1 and RCA2 cleaning procedure. Then the native oxide layer was removed by HF (1:20) for 30 s, and then the rinsed by DI water and dried by high-purity nitrogen. For ohmic contact, aluminum metal was deposited on the p-Si by using thermal evaporation technique at 10^{-6} torr. Homogeneous solutions of *Bis(TCS)-Rh* and *Bis(Rh)-Ph* (0.005g/ml) were prepared in chloroform. The *Bis(TCS)-Rh* and *Bis(Rh)-Ph* solutions are directly doped on the p-Si substrate with spin coating technique which was rotated 2000 rpm

for 30 s. Finally, the same high purity Al rectifying contacts, which formed from by using thermal evaporation technique circular dots of 1-mm diameter or ($7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) area, at a pressure of $\sim 10^{-6}$ torr. The Al film thickness is

about 150 nm and diameter of about on front of sample surface. The C-V characterizations were measured a HP model 4192A LF impedance analyzer various frequency at room temperature.

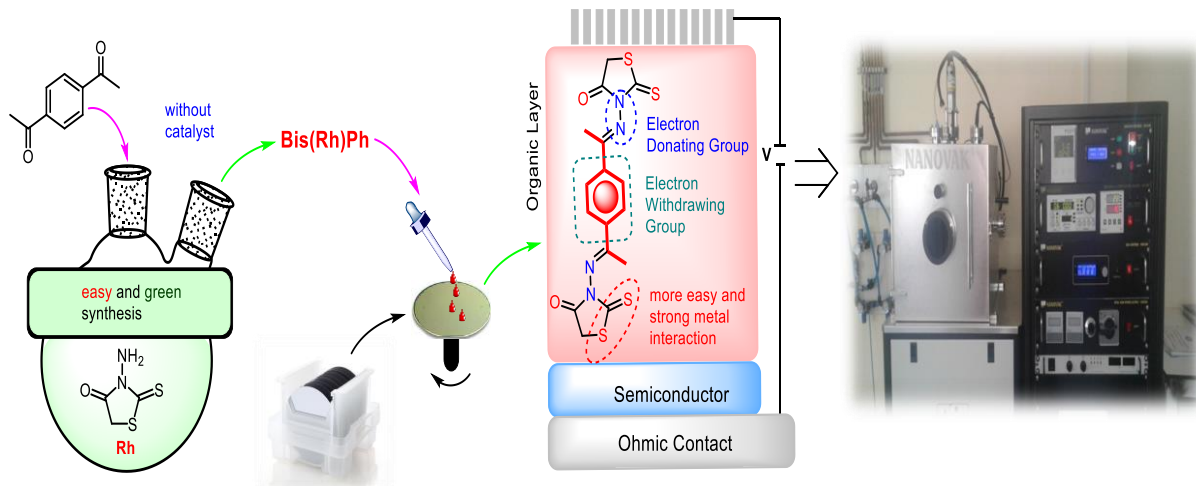


Figure 3. Schematic diagrams of Al/Bis(Rh)-Ph structures

RESULT AND DISCUSSION

In order to understand and relate the Schottky diode operation to device parameters, C-V and G-V characteristics of Al/Bis(TSC)-Rh/p-Si and Al/Bis(Rh)-Ph/p-Si Schottky diode that they called D1 and D2 device were measured in the various frequency range 30 kHz-5 MHz at room temperature, as can be seen in Figure 4 and 5. It is clearly in Figure 4a, the capacitance values increased with increasing applied voltage and decreased with increasing frequency. The capacitance value has maximum peak the high-frequency values at about 1.3 V such as 2 MHz and 5 MHz. After 3V, the

capacitance values reach a constant value all frequency. Besides, in Figure 4b, the conductance values increased with increasing frequency and applied voltage. The reason for the effect in capacitance and conductance is attributed to the series resistance and interfacial states (Bilkan et al., 2015; Karabulut, 2019).

On the other hands, some crucial parameters such as donor concentration (N_a), interface states (N_{ss}), Series resistance (R_s), Barrier height (Φ) and Fermi level (E_f) maximum electric field (E_m) were calculated by using $1/C^2$ -V plot in Figure 4c.

These parameters were listed in Table 1 for various frequencies. The values of N_{ss} changing are calculated with following formula:

$$N_{ss} = \frac{2}{qA} \frac{(G_m/\omega)_{max}}{((G_m/\omega)_{max}/C_{ox})^2 + (1 - C_m/C_{ox})^2} \quad (1)$$

where A is contact area and ω is angular frequency. C_m and G_m represent measured capacitance and conductance at 3 V and, C_{ox} is oxide capacitance for accumulation region:

$$C_{0x} = C_{ma} \left[1 + \frac{G_{ma}^2}{(\omega C_{ma})^2} \right] \quad (2)$$

The values of barrier height are calculated with following equation:

$$\Phi_b(C - V) = (V_d + E_F) - \Delta\Phi \quad (3)$$

Series resistance can be determined Nicollian and Brews method and it calculated via following formula:

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + (\omega C_{ma})^2} \quad (4)$$

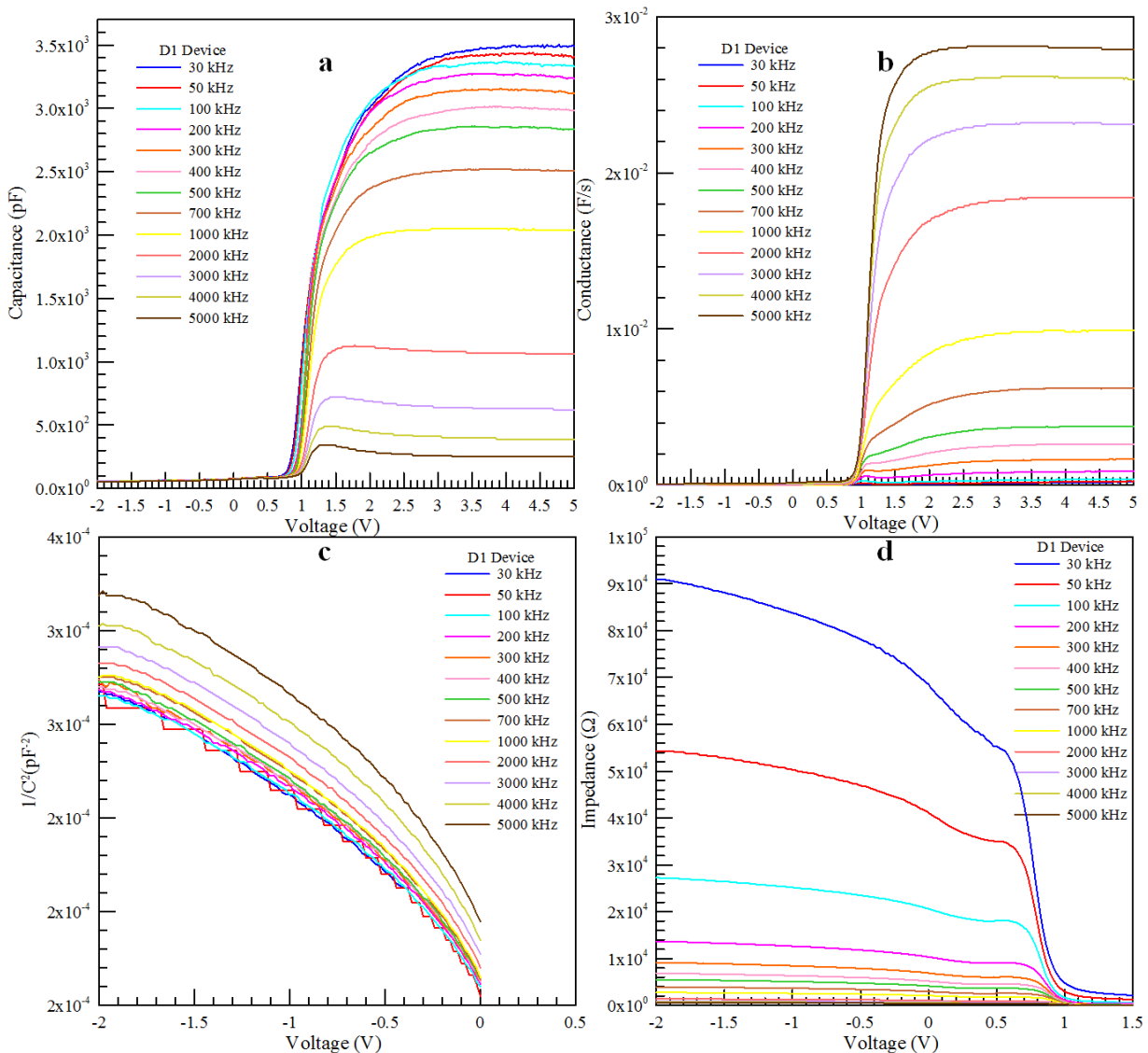


Figure 4. The electrical characteristics of Bis(TSC)-Rh/p-Si Schottky diode at various frequencies a) C-V measurement, b) G-V measurements, c) $1/C^2$ -V, d) Z-V plot.

Table 1. The some electrical parameters of Bis(TSC)-Rh/p-Si Schottky diode MPS contact obtained from C-G-V and C⁻²-V at various frequencies

f (kHz)	N_a (cm ⁻³) (10 ¹⁵)	V_d (V)	E_F (eV)	$\Delta\Phi_b$ (eV)	Φ_b (eV)	E_m (V/m) (10 ⁴)	N_{ss} (eV ⁻¹) cm ⁻²	R_s (Ω)
30	3.207	0.4058	0.167	0.0152	0.558	1.92	2.53×10 ⁹	298.89
50	3.202	0.4358	0.168	0.0155	0.588	1.99	2.03×10 ⁹	148.39
100	3.228	0.4858	0.167	0.0160	0.637	2.12	1.77×10 ⁹	79.80
200	3.239	0.4958	0.167	0.0161	0.647	2.15	1.77×10 ⁹	54.88
300	3.180	0.5058	0.168	0.0161	0.657	2.15	1.86×10 ⁹	48.34
400	3.170	0.5258	0.168	0.0162	0.677	2.19	2.03×10 ⁹	45.32
500	3.160	0.5058	0.168	0.0161	0.658	2.14	2.13×10 ⁹	45.04
700	3.139	0.5258	0.168	0.0162	0.678	2.18	2.46×10 ⁹	43.68
1000	3.134	0.5458	0.168	0.0164	0.698	2.22	2.96×10 ⁹	43.75
2000	3.114	0.6258	0.168	0.0169	0.777	2.38	4.53×10 ⁹	35.87
3000	3.064	0.6558	0.169	0.0171	0.807	2.42	5.91×10 ⁹	34.66
4000	3.016	0.8558	0.169	0.0182	1.007	2.75	7.09×10 ⁹	34.09
5000	2.893	0.9258	0.170	0.0184	1.078	2.81	8.15×10 ⁹	33.61

As can be seen in Table 1, the calculated parameters have taken different values with varying frequencies. In addition to these results, the experimental impedance-voltage (Z-V) characteristics given in Figure 4d. It was clearly that the impedance values decreased with increasing frequency. The impedance values were not affected after at 1 V.

To determine the electrical difference between Bis(TSC)-Rh and Bis(Rh), D2 device was fabricated and measured capacitance and conductance experimental values. In Figure 5a, the capacitance of D2 device decreased with increasing frequency. The conductance values increased with increasing frequency and applied

voltage, as can be seen in Figure 5b. Some electrical characteristic parameters were calculated from C⁻²-V in Figure 5c as in D1 and given in Table 2. The Z-V values measured in Figure 5d. The impedance values decreased with increasing frequency.

When D1 and D2 were compared with each other, D2 device capacitance and conductance performance was better than D1 device. As can be seen in Figure 4a and 5a, the capacitance values for D1 and D2 at 30 kHz found to be 3.5 nF and 4.3 nF, respectively. The reason for this difference can be attributed to more electrons trapping under the electric field of Rodanin molecules (Gulcin et al. 2018).

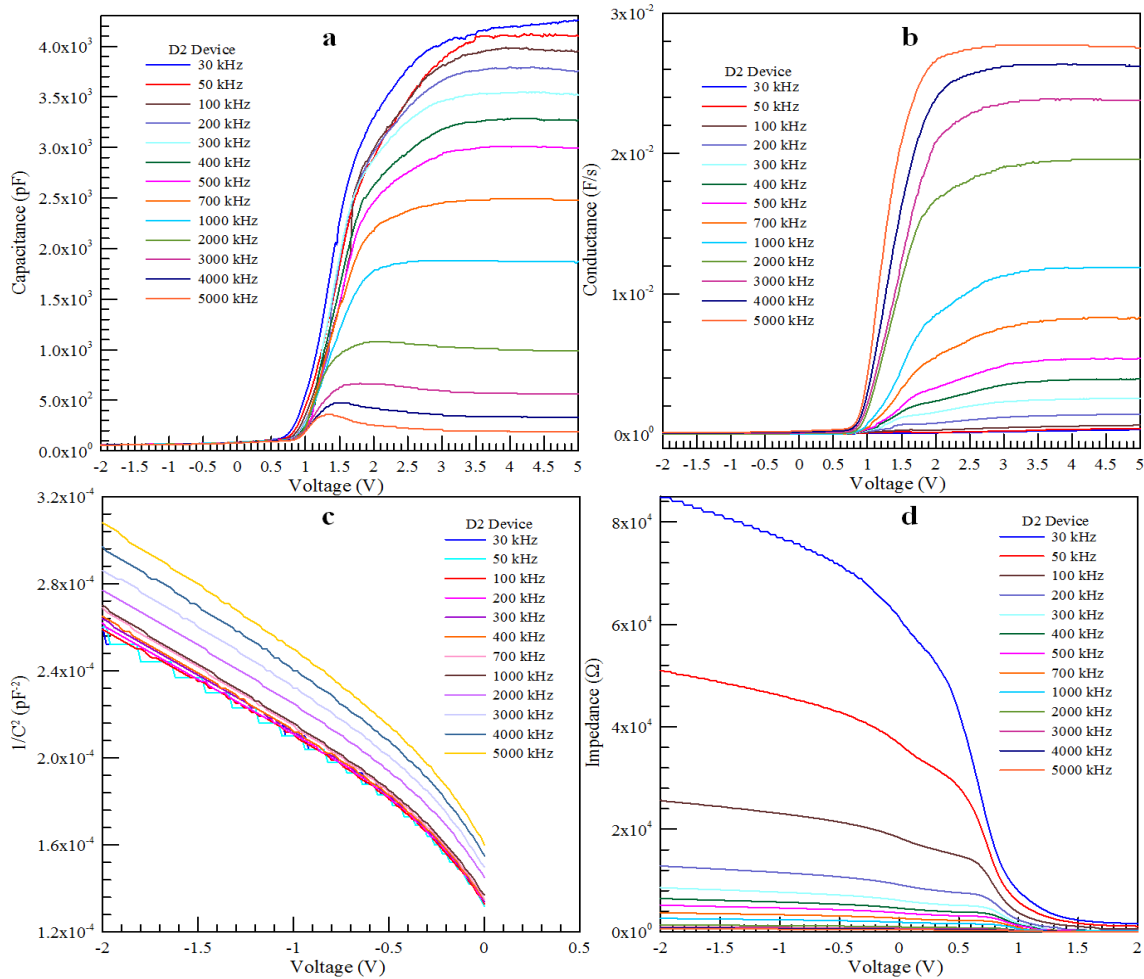


Figure 5. The electrical characteristics of Bis(Rh)-Ph/p-Si Schottky diode at various frequencies **a)** C-V measurement, **b)** G-V measurements, **c)** $1/C^2$ -V, **d)** Z-V plot.

Table 2. The some electrical parameters of Bis(Rh)-Ph/p-Si Schottky diode MPS contact obtained from C-G-V and C^{-2} -V at various frequencies

f (kHz)	N_a (cm^{-3}) (10^{15})	V_d (V)	E_F (eV)	$\Delta\Phi_b$ (eV)	Φ_b (eV)	E_m (V/m) (10^4)	N_{ss} (eV^{-1}) cm^{-2}	R_s (Ω)
30	4.201	1.12	0.160	0.0212	1.265	3.74	1.69×10^9	278.74
50	4.103	1.07	0.161	0.0209	1.216	3.61	1.52×10^9	141.85
100	4.025	0.92	0.162	0.0200	1.067	3.31	1.52×10^9	69.83
200	3.864	0.84	0.163	0.0194	0.989	3.12	2.03×10^9	47.02
300	3.780	0.77	0.163	0.0192	0.910	3.06	2.36×10^9	42.17
400	3.669	0.76	0.172	0.0172	0.921	2.45	2.79×10^9	45.31
500	3.658	0.77	0.164	0.0186	0.921	2.88	3.14×10^9	39.31
700	3.617	0.82	0.164	0.0189	0.971	2.96	3.83×10^9	38.28
1000	3.590	0.82	0.165	0.0189	0.972	2.95	4.79×10^9	37.28
2000	3.579	1.07	0.164	0.0203	1.219	3.42	6.57×10^9	35.25
3000	3.576	1.17	0.165	0.0206	1.320	3.53	8.27×10^9	34.00
4000	3.473	1.27	0.165	0.0209	1.420	3.63	9.94×10^9	33.14
5000	3.376	1.32	0.160	0.0210	1.471	3.65	1.16×10^9	32.81

The series resistance of D1 and D2 devices ranges from 32 to 298 Ω . Especially, barrier height values of these devices are different. The barrier height of D2 device is greater than D1. So, the differences in barrier heights at various frequencies affect the capacitance and conductance values.

Structurally, *Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph* could be considered a combination of TSC or Rh with 1,1'-(1,4-phenylene)bis(ethan-1-one)

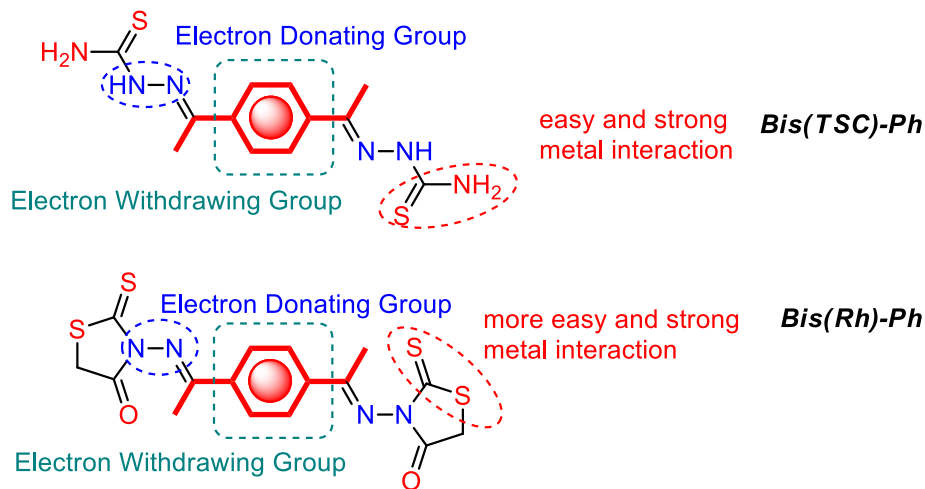


Figure 6. Structures of *Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph*

CONCLUSION

In this study, organic interface layers such as *Bis(TSC)-Ph* and *Bis(Rh)-Ph* were synthesized and successfully coated p-type silicon surface. The Al/(*Bis(TSC)-Ph*)/p-Si/Al and Al/*Bis(Rh)-Ph*/p-Si/Al structures were fabricated by using spin coating and thermal evaporation technique. The basic electrical characteristics of these devices have been measured C-V, G-V and Z-V data taken in wide range of frequency from 30 kHz to 5 MHz, at room temperature. The experimental results shown that both capacitance, conductance and impedance values are quite sensitive to the frequency. The R_s and N_{ss} are also an significant parameters which reason a change in the conductance and capacitance. Especially, main electrical parameters of devices; such as the concentration of doping acceptor atoms (N_a),

skeletons, having multiple hydrogen donor-acceptor groups and heteroatoms. The sulfur-containing molecules can easily convert into the thiol form and make stronger interactions with metal surfaces. However, the organic ligands containing a large number of conjugated benzene groups have always yielded good results for photo physical studies and they were always more interesting for researchers (Figure 6).

barrier height (Φ) and Fermi energy level (E_F) have been calculated from reverse bias $1/C^2$ -V plots for each frequency. According to these experimental results, the electrical performance of Al/(*Bis(Rh)-Ph*)/p-Si device is better than Al/(*Bis(TSC)-Ph*)/p-Si device.

REFERENCES

- Aksoy S, Caglar Y, 2012. Effect of Ambient Temperature on Electrical Properties of Nanostructure N-ZnO / p-Si Heterojunction Diode. *Superlattices and Microstructures*, 51(5), 613–25.
- Bilkan C, Zeyrek S, San SE, Altindal S, 2015. A Compare of Electrical Characteristics in Al/p-Si (MS) and Al/C20H12/p-Si (MPS) Type Diodes Using Current-Voltage (I-V) and Capacitance-Voltage (C-V) Measurements, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 137–44.

- Cifci OS, Kocyigit A, Sun P, 2018. Perovskite/p-Si Photodiode with Ultra-Thin Metal Cathode. Superlattices and Microstructures, 120, 492–500.
- Güclü ÇŞ, Ozdemir AF, Karabulut A, Kökçe A, Altındal Ş, 2019. Investigation of temperature dependent negative capacitance in the forward bias C-V characteristics of (Au/Ti)/Al₂O₃/n-GaAs Schottky barrier diodes (SBDs). Materials Science in Semiconductor Processing, 89,26-31.
- Gülcin ED, Yücedag I, Yashar AK, Altındal Ş, 2018. Temperature and Interfacial Layer Effects on the Electrical and Dielectric Properties of Al/(CdS-PVA)/p-Si (MPS) Structures. Journal of Electronic Materials, 47,11.
- Kaçus H, Aydoğan Ş, Ekinçi D, Kurudirek SV, Türüt A, 2015. Optical Absorption of the Anthracene and Temperature-Dependent Capacitance–voltage Characteristics of the Au/Anthracene/n-Si Heterojunction in Metal–organic–Semiconductor Configuration. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 74, 505–09.
- Karabulut A, 2019. Barrier height modification in Au/Ti/n-GaAs devices with a HfO₂ interfacial layer formed by atomic layer deposition. Bulletin of Materials Science, 42,5.
- Karabulut A, Orak I, Canlı S, Yıldırım N, Turut A, 2018. Temperature-Dependent Electrical Characteristics of Alq₃/p-Si Heterojunction. Physica B: Condensed Matter, 550, 68–74.
- Kaya A, Maril E, Altındal S, Uslu I, 2016. The Comparative Electrical Characteristics of Au/n-Si (MS) Diodes with and without a 2% Graphene Cobalt-Doped Ca₃Co₄Ga_{0.001}Ox Interfacial Layer at Room Temperature. Microelectronic Engineering, 149,166–71.
- Liu J, Yi W, Wan Y, Ma L, Song H, 2008. 1-(1-Arylethylidene)Thiosemicarbazide Derivatives: A New Class of Tyrosinase Inhibitors. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 16, 1096–1102.
- Majumdar M S, Chattopadhyay S, Banerji P, 2009. Electrical Characterization of P-ZnO / p-Si Heterojunction. Applied Surface Science, 255, 6141–44.
- Orak I, Urel M, Bakan G, Dâna A, 2015. Memristive Behavior in a Junctionless Flash Memory Cell. Applied Physics Letters, 233506,2–7.
- Oruc FB, Aygun LE, Donmez I, Biyikli N, Okyay AK, 2015. Low Temperature Atomic Layer Deposited ZnO Photo Thin Film Transistors. Journal of Vacuum Science & Technology A, 33, 01A105.
- Padma R, Sreenu K, Reddy VR, 2017. Electrical and Frequency Dependence Characteristics of Ti/Polyethylene Oxide (PEO)/p-Type InP Organic-Inorganic Schottky Junction. Journal of Alloys and Compounds, 695, 2587–96
- Tanrıku EE, Demirezen S, Altındal S, Uslu I, 2018. On the Anomalous Peak and Negative Capacitance in the Capacitance–voltage (C–V) Plots of Al/(%7 Zn-PVA)/p-Si (MPS) Structure.” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(4),2890–98.

Gold/palladium (Au/Pd) Bimetallic Thin Film Deposition by Radio Frequency Magnetron Sputtering Technique

Volkan ŞENAY^{1*}

ABSTRACT: In this study, two gold/palladium (Au/Pd) thin films having 20 nm and 80 nm thickness values were simultaneously deposited on glass substrates by adjusting target-substrate distance via radio frequency (RF) magnetron sputtering technique. The optical and surface properties of the produced thin films were investigated by using UV-VIS spectrophotometer, interferometer, tensiometer and atomic force microscope. The effects of film thickness on the investigated properties of the thin films were reported.

Keywords: Bimetallic thin films, optical properties, surface properties, low surface free energy

Radyo Frekans Magnetron Sıçratma Tekniği ile Altın/Paladyum (Au/Pd) Bimetalik İnce Film Biriktirme

ÖZET: Bu çalışmada, 20 nm ve 80 nm kalınlığa sahip iki adet altın/paladyum (Au/Pd) ince film, eş zamanlı olarak radyo frekans (RF) magnetron sıçratma tekniği ile hedef-alttaş mesafesinin ayarlanmasıyla cam alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Üretilen ince filmlerin optik ve yüzey özellikleri UV-VIS spektrofotometre, interferometre, tansiyometre ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Film kalınlığının, ince filmlerin incelenen özellikleri üzerindeki etkileri rapor edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bimetalik ince filmler, optik özellikler, yüzey özellikleri, düşük serbest yüzey enerjisi

¹ Volkan ŞENAY (Orcid ID: 0000-0002-6579-2737), Bayburt University, Department of Opticianry, Bayburt-Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Volkan ŞENAY, e-mail: vsenay@bayburt.edu.tr

INTRODUCTION

Preparation of metallic nanoparticles (NPs) with various compositions, structures, shapes and sizes is a matter of interest due to their unique catalytic, electronic, and optical properties (Fedrigo et al., 1993; Kreibig and Vollmer, 1995; Palpant et al., 1998; Bonet et al., 1999). During the past years, more attention is paid to the preparation of bimetallic NPs that are composed of two different metal elements (Szabo and Vollath, 1999; Hodak et al., 2000; Hodak et al., 2000; Maye et al., 2000; Shao et al., 2015; De Yuso et al., 2017). Because, they can exhibit peculiar electronic, optical, and catalytic properties that are absent in the corresponding monometallic NPs (Cybula et al., 2014). Therefore, they are expected to have potential applications in many technologies such as optoelectronic nanodevices, catalysts, and chemical sensors (Kan et al., 2003; Yi et al., 2005; Ferrer et al., 2007). Bimetallic gold/palladium (Au/Pd) NPs can be considered one of the most popular among various alloy nanomaterials (Toshima et al., 1992; Toshima and Yonezawa, 1998; Henglein, 2000; Mizukoshi et al., 2000; Wu et al., 2001; Kan et al., 2003; Li et al., 2004; Zhang and Yin, 2012). Au/Pd, bimetallic solid solution with their atoms located in nanostructures provides synergistic interaction, which leads to enhanced electrical, physical, and chemical properties (Mallikarjuna et al., 2019). Consequently, bimetallic Au/Pd NPs finds wide

applications in different fields (Chowdhury et al., 2018). At this point, magnetron sputtering technique is very helpful as an effective way which exhibit properties of great technological importance. In this paper, the synthesis procedure and some physical properties of the Au/Pd bimetallic thin films fabricated by RF magnetron sputtering technique are reported. As far as is known, there is a study on the production of Au/Pd thin films by an another physical deposition technique (Parajuli et al., 2019). However, there is no study in the literature that reports the optical and surface properties of Au/Pd thin films produced by RF magnetron sputtering technique.

MATERIAL AND METHODS

Fabrication of thin films

In the current research, two Au/Pd thin films were simultaneously deposited on glass microscope slides positioned at 30 mm and 45 mm away from the sputter gun by means of RF magnetron sputtering technique. A 99.99% pure Au/Pd target was used as source material. The dimensions of the glass substrates were 75 mm × 25 mm × 1 mm. 99.99% purity argon (Ar) gas was the buffer gas. 13.56 MHz RF power was adjusted to 125 W. Working pressure was approximately 3×10^{-1} Torr. The deposition process was carried out for 60 minutes under these conditions. Deposition parameters are summarized in Table 1.

Table 1. Sputtering parameters of Au/Pd thin films

RF power (W)	Substrate to target distance (mm)	Working pressure (Torr)	Time (min)
125	30 & 45	3×10^{-1}	60

Characterization of thin films

In order to determine the thickness and the refractive index values of the deposited Au/Pd thin films, surface reflections were measured in the wavelength range of 400-1000 nm by a Filmetrics F20 thin film analyzer. The

transmittance and absorbance spectra of the thin films were obtained by an UNICO UV-VIS spectrophotometer between the wavelengths 300 nm and 1000 nm. The surface morphologies of the thin films were investigated using an Ambios Q-Scope atomic force microscope (AFM). The

surface contact angles of water drop on the thin films and the surface free energies of the thin films were measured by using an Attension Tensiometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Reflectometry studies

The obtained reflectance spectra of the produced Au/Pd thin films are presented in Figure 1. The reflectance spectrum of the bare microscope slide is also given in the same figure for better

comparison. The film thickness values estimated from the reflectance analysis were approximately 20 nm and 80 nm. It was observed that the target-substrate distance affected the film thickness as expected and the thickness value decreased with the increasing target-substrate distance. The reflectance value increased with the increasing film thickness due to the metallic property of the produced thin films.

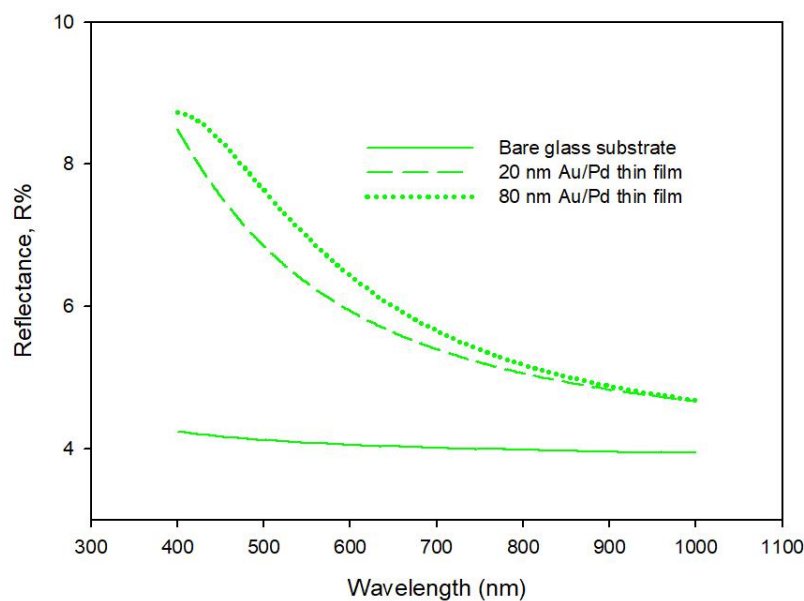


Figure 1. The reflectance spectra of the produced thin films

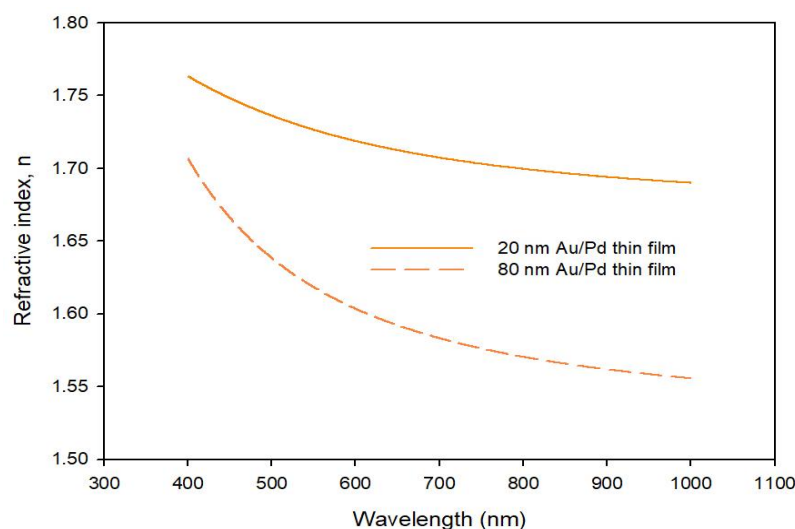


Figure 2. The refractive index distribution of the produced thin films

Refractive index values of the produced Au/Pd thin films versus wavelength are shown in Figure 2. Refractive index measurements were realized using Cauchy model. Cauchy equation for the refractive index is given by:

$$n(\lambda)=A_n+B_n/\lambda^2+C_n/\lambda^4 \text{ and } k(\lambda)=0 \quad (1)$$

where A_n , B_n and C_n are the fitting parameters used in Cauchy model. Although the refractive index values of both thin films decreased with the increasing wavelength, the refractive index of the thinner film was found to be higher than that of the thicker one. This result is due to the decreased packing density of the film with the increasing film thickness. Refractive index values at the wavelength of 550 nm were determined as 1.72 and 1.61 for 20 nm and 80 nm

nm films, respectively. These values are higher than the refractive index values of the same material in the literature (DeSantis and Skrabalak, 2012).

Ultraviolet and visible spectroscopy studies

The transmittance and absorbance spectra of the bare glass substrate and the produced thin films are presented in Figure 3 and 4. It was observed that the transmittance value noticeably decreased and absorbance increased with the increasing thickness of the Au/Pd thin film due to the thickness effect, because more states are available for the photons to be absorbed in relatively thicker films. The obtained absorbance values are lower than the absorbance values of the same material in the literature (Smith et al., 2016).

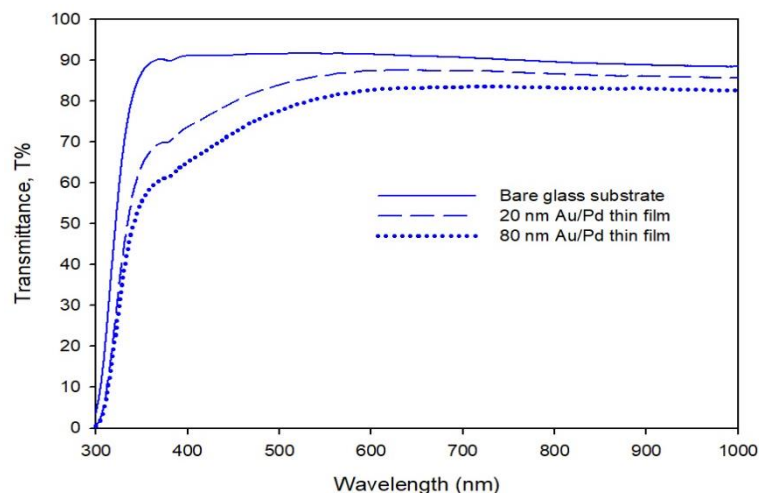


Figure 3. The transmittance spectra of the bare glass substrate and the produced thin films

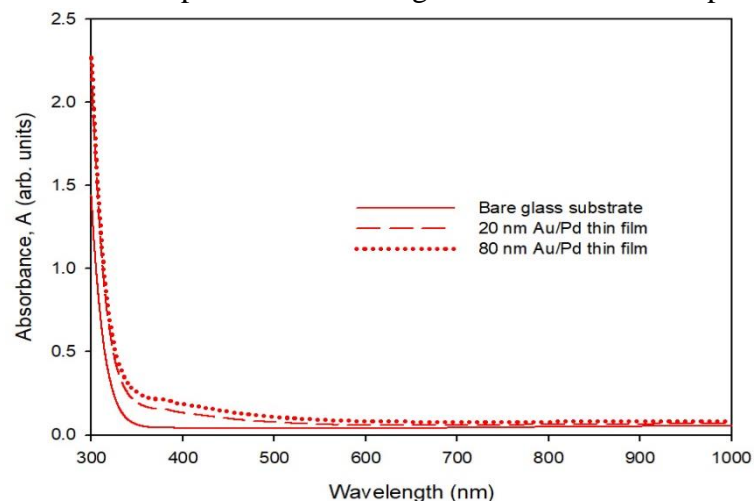


Figure 4. The absorbance spectra of the bare glass substrate and the produced thin films

Atomic force microscopy studies

The obtained two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images are shown in Figure 5. 3D AFM images reveal that the produced Au/Pd thin films are made up of needle-like grains. Root mean square (RMS) is an important parameter to describe the surface roughness by statistical methods. The mathematical definition and the digital implementation of this parameter are as follows:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l \{y(x)\}^2 dx} \quad (2)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (3)$$

The RMS mean line is the line that divides the profile so that the sum of the squares of the deviations of the profile height from it is equal to zero. The RMS of the surface roughness of the produced films obtained from 40 lines on imaging scale are 5.31 nm and 8.24 nm for 20 nm and 80 nm films, respectively. These values are higher than the reported RMS values for the surfaces of Au/Pd thin films produced via electron beam thermal evaporation by Nazarpour et al. (Nazarpour et al., 2010). As a result, the surface roughness of the synthesized Au/Pd thin films increases with the increasing film thickness. This observation is in good agreement with relevant literature (Xin et al., 2010).

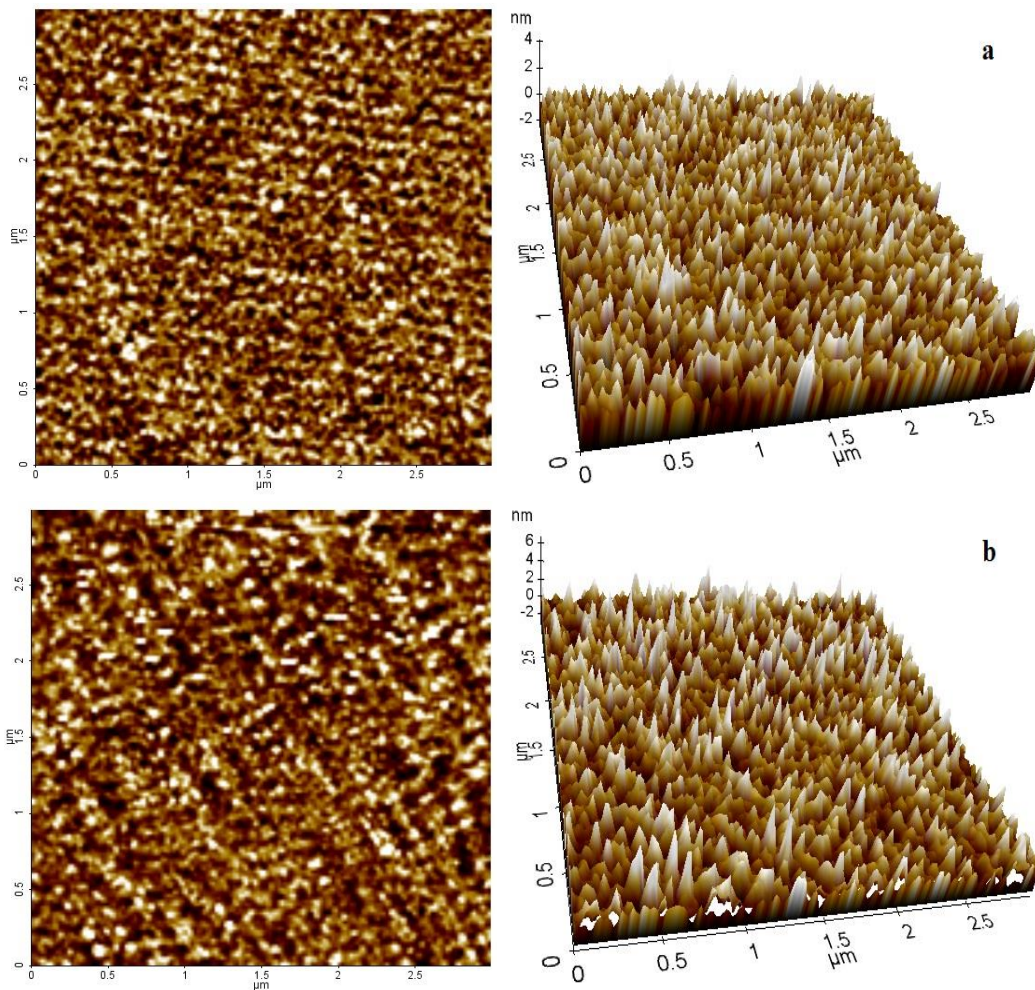


Figure 5. 2D and 3D AFM images of the produced (a) 20 nm and (b) 80 nm thin film

Wettability studies

The interaction between deionized water drop and the surfaces of the produced Au/Pd thin films were analyzed and the contact angles were found to be 77° and 74° for the 20 nm and the 80 nm thin films, respectively. When the water contact angle is smaller than 90° , the solid surface is considered hydrophilic. The photo images of the water drop on the film's surfaces are presented in Figure 6. The surface free

energy (SFE) values of the thin films were measured as 35 mJ/m^2 for the 20 nm film and 37 mJ/m^2 for the 80 nm film. These values are lower than the SFE values of other materials in the literature (Jerman et al., 2010; Shin et al., 2012). The observation is that the surface morphology of the produced thin films affects the contact angle values. On needle-like surfaces, the contact angle value increases and the surface free energy value decreases.

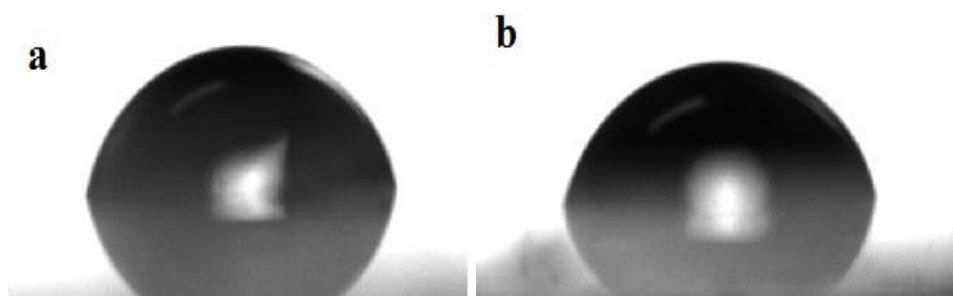


Figure 6. Photo images of water drop on the produced (a) 20 nm and (b) 80 nm thin film

CONCLUSION

In conclusion, two Au/Pd thin films having different thickness values were deposited on glass substrates by means of RF magnetron sputtering technique. From the findings of the optical investigations, the films have high transmittance and low absorbance in the visible region as they are very thin layers. It was also observed that the reflectance and absorbance increase while transmittance and refractive index decreases with the increasing film thickness. The results of AFM studies show that the surfaces of the films are smooth (having low RMS roughness values) and homogenous with needle-like grains. However, roughness increases with increasing thickness. The surfaces of the produced Au/Pd thin films have low SFE values and they show hydrophilic properties in wetting experiments.

REFERENCES

- Bonet F, Delmas V, Grugeon S, Urbina RH, Silvert P, and Tekaiia-Elhsissen, K, 1999. Synthesis of Monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir Nanoparticles in Ethylene Glycol. *Nanostructured Materials*, 11 (8): 1277-1284.
- Chowdhury R, Mollick MMR, Biswas Y, Chattopadhyay D, and Rashid MH, 2018. Biogenic Synthesis of Shape-Tunable Au-Pd Alloy Nanoparticles with Enhanced Catalytic Activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 763: 399-408.
- Cybula A, Priebe JB, Pohl MM, Sobczak JW, Schneider M, Zielińska-Jurek A, Zaleska A, 2014. The Effect of Calcination Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of Au/Pd Nanoparticles Supported On TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 152: 202-211.

- de Yuso AM, Maetz A, Oumellal Y, Zlotea C, Le Meins JM and Ghimbeu CM, 2017. Optimization of The Synthesis of Pd-Au Nanoparticles Confined in Mesoporous Carbonaceous Materials. *Journal of Colloid And Interface Science*, 505: 410-420.
- DeSantis CJ, and Skrabalak SE, 2012. Size-Controlled Synthesis of Au/Pd Octopods With High Refractive Index Sensitivity. *Langmuir*, 28(24): 9055-9062.
- Fedrico S, Harbich W and Buttet J, 1993. Collective Dipole Oscillations in Small Silver Clusters Embedded in Rare-Gas Matrices. *Physical Review B*, 47(16): 10706.
- Ferrer D, Torres-Castro A, Gao X, Sepulveda-Guzman S, Ortiz-Mendez U, and Jose-Yacamán M, 2007. Three-Layer Core/Shell Structure In Au-Pd Bimetallic Nanoparticles. *Nano Letters*, 7(6): 1701-1705.
- Henglein A, 2000. Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd (II) By H₂; Pd-core/shell Particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29): 6683-6685.
- Hodak JH, Henglein A, Giersig M, and Hartland GV, 2000. Laser-Induced Inter-Diffusion in Au Core-Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(49): 11708-11718.
- Hodak JH, Henglein A and Hartland GV, 2000. Coherent Excitation of Acoustic Breathing Modes in Bimetallic Core-Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(21): 5053-5055.
- Jerman I, Koželj M and Orel B, 2010. The Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Dispersant and Low Surface Energy Additives on Spectrally Selective Paint Coatings With Self-Cleaning Properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2): 232-245.
- Kan C, Cai W, Li C, Zhang L and Hofmeister H, 2003. Ultrasonic Synthesis And Optical Properties Of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles In Ethylene Glycol. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13): 1609.
- Kreibig U and Vollmer M (1995). *Theoretical Considerations Optical Properties of Metal Clusters*, pp. 13-201, Springer.
- Li C, Cai W, Kan C, and Fu G, 2004. Synthesis and Optical Characterization Of Pd-Au Bimetallic Nanoparticles Dispersed Within Monolithic Mesoporous Silica. *Scripta Materialia*, 50(12): 1481-1486.
- Mallikarjuna K, Bathula C, Reddy GD, Shrestha NK, Kim H And Noh YY, 2019. Au-Pd Bimetallic Nanoparticles Embedded Highly Porous Fenugreek Polysaccharide Based Micro Networks For Catalytic Applications. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 126: 352-358.
- Maye MM, Zheng W, Leibowitz FL, Ly NK and Zhong CJ, 2000. Heating-Induced Evolution of Thiolate-Encapsulated Gold Nanoparticles: A Strategy For Size and Shape Manipulations. *Langmuir*, 16(2): 490-497.
- Mizukoshi Y, Fujimoto T, Nagata Y, Oshima R and Maeda Y, 2000. Characterization and Catalytic Activity of Core-Shell Structured Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by the Sonochemical Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(25): 6028-6032.
- Nazarpour S, Cirera A and Varela M, 2010. Material properties of Au-Pd thin alloy films. *Thin Solid Films*, 518(20): 5715-5719.
- Palpant B, Prével B, Lermé J, Cottancin E, Pellarin M, Treilleux M, Perez A, Vialle JL and Broyer M, 1998. Optical Properties of Gold Clusters in the Size Range 2–4 Nm. *Physical Review B*, 57(3): 1963.
- Parajuli P, Mendoza-Cruz R, Velazquez-Salazar JJ, Yacamán MJ and Ponce A, 2019. Fivefold Annealing Twin in Nanocrystalline Au/Pd Film. *Materials Letters*, 244: 88-91.
- Shao Gf, Tu Nn, Liu Td, Xu Ly, And Wen Yh, 2015. Structural Studies of Au-Pd Bimetallic Nanoparticles by a Genetic Algorithm Method. *Physica E: Low-Dimensional Systems And Nanostructures*, 70: 11-20.

- Shishin B, Lee KR, Moon MW And Kim HY, 2012. Extreme Water Repellency of Nanostructured Low-Surface-Energy Non-Woven Fabrics. *Soft Matter*, 8(6): 1817-1823.
- Smith AF, Harvey SM, Skrabalak SE and Weiner RG, 2016. Engineering High Refractive Index Sensitivity Through the Internal and External Composition of Bimetallic Nanocrystals. *Nanoscale*, 8(38): 16841-16845.
- Szabo D and Vollath D, 1999. Nonocomposites from coated nanoparticles. *Advanced Materials*, 11(15): 1313-1316.
- Toshima N, Harada M, Yamazaki Y and Asakura K, 1992. Catalytic Activity and Structural Analysis of Polymer-Protected Gold-Palladium Bimetallic Clusters Prepared by the Simultaneous Reduction of Hydrogen Tetrachloroaurate and Palladium Dichloride. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(24): 9927-9933.
- Toshima N and Yonezawa T, 1998. Bimetallic Nanoparticles-Novel Materials For Chemical and Physical Applications. *New Journal of Chemistry*, 22(11): 1179-1201.
- Wu ML, Chen DH and Huang TC, 2001. Synthesis Of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles In Reverse Micelles. *Langmuir*, 17(13): 3877-3883.
- Xin Z, Xiao-Hui S and Dian-Lin Z, 2010. Thickness dependence of grain size and surface roughness for dc magnetron sputtered Au films. *Chinese Physics B*, 19(8): 086802.
- Yi CW, Luo K, Wei T and Goodman D, 2005. The Composition and Structure Of Pd- Au Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(39): 18535-18540.
- Zhang QX and Yin LB, 2012. Electrochemical Performance f Heterostructured Au-Pd Bimetallic Nanoparticles Toward As (III) Aqueous Media. *Electrochemistry Communications*, 22: 57-60.

Yb/p-Si Schottky Diyotlarının Elektriksel Karakteristiklerinin İncelenmesi

Havva Elif LAPA^{1*}, Ali KÖKCE², Ahmet Faruk ÖZDEMİR²

ÖZET: Yb/p-Si Schottky diyotları termal buharlaştırma yöntemiyle imal edilmiştir. Bu diyotların akım-gerilim (I - V) ve kapasitans-gerilim (C - V) ölçümleri karanlıkta ve oda sıcaklığında alınmıştır. I - V verileri kullanılarak idealite faktörü (n), sıfır-beslem engel yüksekliği (Φ_{bo}) ve seri direnç (R_s) parametreleri hesaplanırken C^2 - V karakteristiğinden Fermi enerji seviyesi (E_F), alıcı atomların yoğunluğu (N_A) ve engel yüksekliği [$\Phi_{b(C-V)}$] gibi bazı elektriksel parametreler hesaplanmıştır. Doğru beslem I - V karakteristiklerinden n değeri 1.59 olarak hesaplanırken Φ_{bo} değeri 0.75 eV olarak hesaplanmıştır. C^2 - V karakteristiğinden E_F , N_A ve $\Phi_{b(C-V)}$ değerleri, sırasıyla, 0.15 eV, $5.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve 0.67 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca, n , Φ_b ve R_s değerleri Cheung ve Norde fonksiyonlarından da elde edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, Yb/p-Si Schottky diyotlarının düşük sızıntı akımına, iyi bir doğrultma oranına ve yüksek engel yüksekliğine sahip olması, Yb'un kaliteli Schottky diyot elde etmek için cazip bir element olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal/yarıiletken kontaklar, Yb/p-Si Schottky diyotlar, elektriksel karakteristik

Investigation of Electrical Characteristics of Yb/p-Si Schottky Diodes

ABSTRACT: Yb/p-Si Schottky diodes were fabricated by thermal evaporation method. The measurements of current-voltage (I - V) and capacitance-voltage (C - V) of these diodes were carried out at room temperature and dark. The parameters such as ideality factor (n), zero-bias barrier height (Φ_{bo}) and series resistance (R_s) of these diodes were obtained by using I - V data whereas some electrical parameters such as Fermi energy level (E_F), density of acceptor atoms (N_A) and barrier height [$\Phi_{b(C-V)}$] were calculated by using C^2 - V characteristics. The value of n was calculated as 1.59 while the value of Φ_{bo} was determined as 0.75 eV from forward bias I - V characteristic. The values of E_F , N_A ve $\Phi_{b(C-V)}$ were obtained as 0.15 eV, $5.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and 0.67 eV from C^2 - V characteristic, respectively. Also, the values of n , Φ_b and R_s were calculated from the functions of Cheung and Norde. According to the findings, Yb/p-Si Schottky diodes have low leakage current, good rectifier rate and high barrier height. These results showed that Yb is an attractive element to obtain high quality Schottky diode.

Keywords: Metal/semiconductor contacts, Yb/p-Si Schottky diodes, electrical characteristic

¹ Havva Elif LAPA (Orcid ID: 0000-0002-5706-4641), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

² Ali KÖKCE (Orcid ID: 0000-0001-9814-830X), Ahmet Faruk ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0001-9879-9209), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Havva Elif LAPA, e-mail: h.eliflapa@gmail.com

GİRİŞ

İnorganik yarıiletkenler, uzun ömürlü, verimli ve küçük boyutlu olmaları sebebiyle elektronik sanayinde temel devre elemanlarının bileşeni olarak kullanılmaktadır (Neamen, 2003). Böyle devre elemanları arasında yer alan metal-yarıiletken (MS) kontaklar/Schottky engel diyotları, düşük gerilimlerde hızlı anahtarlama yapabilme ve doğrultucu özelliklerinden dolayı günümüz teknoloji sahasında artan bir öneme sahiptir (Rhoderick ve Williams, 1988; Temirci ve ark., 2010; Ejderha ve ark., 2017; Das ve ark., 2018). Yüksek performanslı ve kaliteli Schottky diyot üretebilmek için metal ve yarıiletken kusurların bulunmaması, metal ve yarıiletken yüzeylerin kirliliklerden arındırılmış olması, omik ve Schottky kontakların kaliteli yapılması şarttır (Rhoderick ve Williams, 1988). M/S arayüzeyinde doğal ya da depolanarak oluşturulan arayüzeyin kalitesi ve kalınlığı Schottky engel diyotların elektriksel karakteristikleri üzerinde büyük rol oynar (Lapa ve ark., 2017; Karabulut ve ark., 2017; Kınacı, 2017; Uslu Tecimer ve ark., 2018; Tecimer, 2018). Performans ve güvenilirlik açısından kaliteli bir Schottky engel diyotunun en önemli özellikleri geniş engel yüksekliğine, düşük sızıntı akımına ve iyi bir doğrultma oranına sahip olmasıdır. Schottky diyotlarda istenen bu özelliklerin metalin iş fonksiyonuna bağlı olduğu bilinmektedir. *p*-tipi yarıiletken kullanılan Schottky engel diyotlarda en iyi aygıt performansını sağlamak için düşük iş fonksiyonlu metal kullanılması beklenmektedir (Çankaya ve Uçar, 2004). Takami ve ark., (1984), ultra yüksek saflıktaki *p*-Si arka yüzeyine Au omik kontak ve ön yüzeyine 11 farklı metal (Pd, Ag, Au, Ni, Bi, Pb, Sn, Al, Mn, Mg, ve Sm) buharlaştırarak MS kontaklar imal etmişlerdir. Metal iş fonksiyonu değeri azaldıkça engel yüksekliği değerinin arttığını rapor etmişlerdir. Son zamanlarda, Yb (2.60 eV), Gd (3.10 eV) ve Er (3.12 eV) gibi nadir toprak

metalleri düşük iş fonksiyonuna sahip olmalarından dolayı dikkat çekici olmuştur. Literatürde, Yb ve *p*-tipi yarıiletken kullanılarak elde edilen MS kontakların iyi bir doğrultma davranışı ve yüksek engel yüksekliği sergilediği görülmüştür (Reinhardt ve ark., 1988; Chen ve ark., 2012; Reddy ve ark., 2013).

Schottky diyotların elektriksel karakteristiklerini incelemek için akım-gerilim (*I-V*) ve kapasitans-gerilim (*C-V*) ölçümleri alınır. Bu ölçümlerden idealite faktörü (*n*), engel yüksekliği (Φ_b), seri direnç (R_s), Fermi enerji seviyesi (E_F) ve alıcı atomların yoğunluğu (N_A) gibi bazı diyot parametreleri hesaplanabilir. Schottky engeli, M/S arayüzeyinde yüklerin ayrışmasından dolayı oluşur ve diyot boyunca akım iletimini kontrol eder. İdeal diyot için $n=1$ 'dir. $n>1$, diyotun ideallikten saptığının göstergesidir (Rhoderick ve Williams, 1988). R_s , Schottky diyotlarının elektriksel karakteristiklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir. R_s 'nin değerini belirlemek için Norde ve Cheung fonksiyonları kullanılabilir (Norde, 1979; Bohlin, 1986; Cheung ve Cheung, 1986).

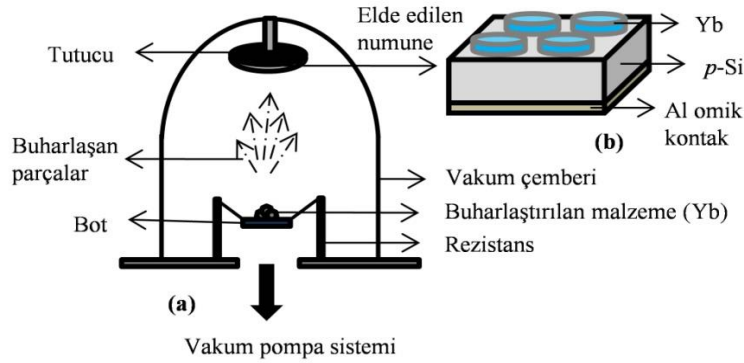
Bu çalışmada, yüksek engel yüksekliğine ve düşük sızıntı akımına sahip ideal bir diyot üretmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, Yb/*p*-Si/Al Schottky diyotları termal buharlaştırma yöntemiyle imal edilmiştir. Üretilen diyotların *I-V* ve *C-V* ölçümleri karanlıkta ve oda sıcaklığında alınmıştır. Diyotların yarı-logaritmik *I-V* karakteristiklerinden *n* ve Φ_{bo} değerleri bulunmuştur. *n*, Φ_b ve R_s değerleri Norde ve Cheung yöntemleriyle de elde edilmiştir. C^2-V karakteristiklerinden V_o , E_F , N_A ve $\Phi_{b(C-V)}$ parametreleri hesaplanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

[100] yönelimli ve 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ öz dirence sahip *p*-tipi Si yarıiletken alttaş, yüzeyindeki oksit tabakadan, organik ve inorganik kirliliklerden arındırılması için ıslak kimyasal temizleme işlemine (wet chemical cleaning procedure) tabi

tutulmuştur. *p*-Si yarıiletken alttaş ilk olarak asetonda 70 °C’de 10 dk kaynatıldı ve metanolde 5 dk bekletildi. Ardından, NH₄OH+H₂O₂+5H₂O (1:1:5) içerisinde 70 °C’de 5 dk ve HCl+H₂O₂+5H₂O (1:1:5) içerisinde 70 °C’de 10 dk kaynatıldı. Son olarak, %2’lik sulu HF çözeltisi içerisinde 2 dk bekletildi. Temizlenen *p*-Si yarıiletken alttaşın arka yüzeyine 200 nm kalınlıkta Al buharlaştırıldı. Ardından, numune N₂ ortamında 575 °C’de 3 dk boyunca tavlansak omik kontak yapıldı. Yapının ön yüzeyine 1.5 mm çapa sahip maske yerleştirilerek Şekil 1 a.’da gösterildiği gibi tutucuya yerleştirildi. Bu

ön yüzeye termal buharlaştırma sisteminde 60 nm kalınlığında Yb buharlaştırıldı. Böylece, Yb/*p*-Si/Al Schottky diyotlarının üretimi tamamlandı (Şekil 1 b.). İmal edilen diyotun *I*-*V* verileri ±2 V aralığında Keithley 2400 SourceMeter cihazı ile alınırken *C*-*V* verileri 1 MHz frekans için 4192A LF empedans analizörü ile ölçülmüştür. Tüm ölçümler, mikrokompitör programı kullanılarak bilgisayara takılan bir AC/DC çevirici kart yardımıyla kumanda ve kontrol edilerek karanlık ortamda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. (a) Termal buharlaştırma sistemi (b) Yb/*p*-Si Schottky diyotunun yapısı

BULGULAR VE TARTIŞMA

Akım iletiminin termiyonik emisyon (TE) tarafından domine edildiği durumda Schottky diyotları için akım ve gerilim arasındaki ilişki (Rhoderick ve Williams, 1988)

$$I = I_o \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{q(V - IR_s)}{kT}\right)\right] \quad (1)$$

$$I_o = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{bo}}{kT}\right) \quad (2)$$

eşitlikleriyle verilebilir. Burada, I_o ters beslem doyma akımı, A kontak alanı, A^* etkin Richardson sabiti (*p*-Si için 32 Acm⁻²K⁻²) (Neamen, 2003), k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, q elektronun yükü, Φ_{bo} sıfır beslem engel yüksekliği ve R_s seri dirençtir. n değeri;

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln(I))} \quad (3)$$

eşitliğinde verildiği gibi yarı-logaritmik *I*-*V* grafiğinin doğru beslem bölgesindeki lineer kısmının eğiminden ve I_o değeri, aynı grafiğin doğru beslem bölgesinde lineer kısmının $V=0$ için I eksenini kestiği noktadan belirlenebilir. Φ_{bo} değeri, I_o , A^* ve A değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Rhoderick ve Williams, 1988).

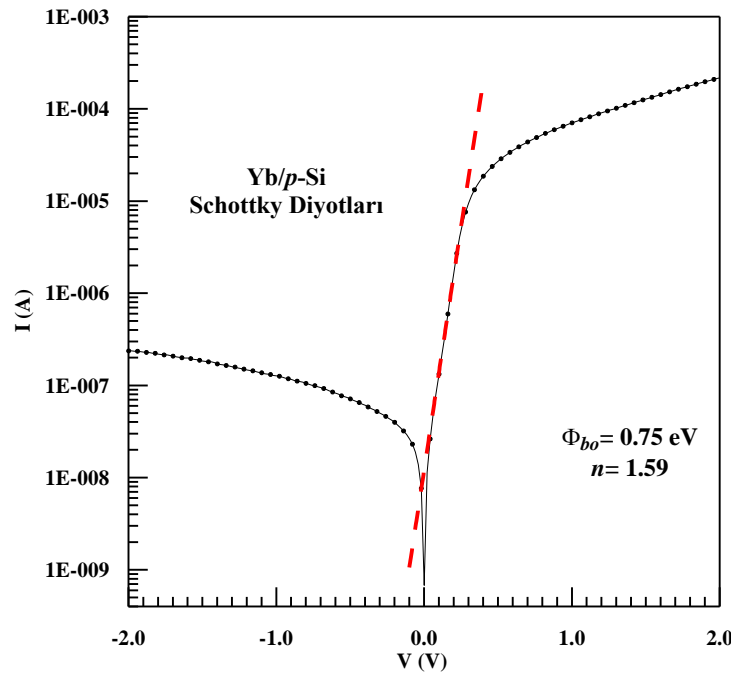
$$\Phi_{bo} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_o}\right) \quad (4)$$

Şekil 2’de, Yb/*p*-Si Schottky diyotlarının doğru ve ters beslem yarı-logaritmik *I*-*V* grafiği verilmiştir. Yb/*p*-Si kontaklarının *I*-*V* karakteristikleri geniş bir akım değerinde

doğrusal olduğu için bu kontaklarda akım iletimi için baskın mekanizmanın TE olduğu söylenebilir. Şekil 2'den görüleceği gibi, I - V grafiği iyi bir doğrultma oranına ($DO=I_{doğru}/I_{ters}$) sahiptir.

Ancak, akım akışını sınırlayan R_s 'nin varlığı doğru beslem I - V eğrisinde bükülmeye neden olmuştur. Yb/p-Si diyotları için I - V karakteristiğinden elde edilen n , Φ_{bo} , I_o , sızıntı akımı ve DO gibi bazı elektriksel parametreler Çizelge 1'de verilmiştir. n değerinin ideal durumdan büyük elde edilmesi, M/S arasında

ince yalıtkan bir arayüzey tabakasının varlığına, homojen olmayan engel yüksekliğine, engel yüksekliğinin beslem voltajına bağlılığına, arayüzeyde üretim kaynaklı kusurlara, imaj-kuvveti etkisine, arayüzeyde yüklerin yeniden birleşmesine-yeniden üretilmesine ve olası bir tünelleme mekanizmasının varlığına atfedilebilir (Rhoderick ve Williams, 1988; Lapa ve ark., 2017; Dobrescu ve ark., 2001; Reddy ve ark., 2003; Neamen, 2003; Kınacı, 2017; Tecimer, 2018).



Şekil 2. Yb/p-Si Schottky diyotlarının oda sıcaklığında ve karanlıktaki doğru ve ters beslem yarı-logaritmik I - V karakteristikleri

Çizelge 1. Yb/p-Si Schottky diyotlarının yarı-logaritmik I - V karakteristiklerinden elde edilen elektriksel parametreler

Numune	n	Φ_{bo} (eV)	I_o (A)	Sızıntı Akımı (A)	
				(-2V)	DO (± 1 V)
Yb/p-Si	1.59	0.75	1.20×10^{-8}	2.37×10^{-7}	554.27

Elde edilen n değerinin ideal Schottky diyottan ziyade metal-yalıtkan tabaka-yarıiletken (MIS) tipi yapılara uyduğu görülmektedir. Bu ideal olmayan davranış R_s 'nin etkisinden ve M/S arayüzeyde yarıiletkenle dengede olan arayüzey durumlarından da

kaynaklanabilir (Kınacı, 2017; Karabulut ve ark., 2017; Uslu Tecimer ve ark., 2018; Tecimer, 2018). Ayrıca, Si yüzeylerinin normal parlatma ve kimyasal temizleme ile hazırlandığı durumlarda, Si yüzeyinin kaçınılmaz olarak, yüzey hazırlama yöntemine bağlı yaklaşık 10-30

Å kalınlığında ince bir oksit yalıtkan film ile kaplandığı bilinmektedir (Rhoderick ve Williams, 1988). Bu nedenle de n değerinde ideallikten sapma meydana gelebilir. Schottky engel yüksekliği, MS kontaklarda elektrik iletimi için doğrultucu engeldir ve Schottky tabanlı yarıiletken bir aygıtın başarılı çalışması için büyük öneme sahiptir. Engel yüksekliği, TE akımını kontrol eder ve arttığında doğru beslem akımı azalır. Engel yüksekliği artışının alan emisyonunu arttırması ve kaçak akımı azaltması gibi avantajlarından dolayı fotovoltaik ve yüksek frekans uygulamaları için daha yüksek engel yüksekliği değerleri tercih edilir (Kundu ve ark., 2012). Yb/p-Si diyotları için elde edilen parametreler literatürde ki bulgularla karşılaştırıldığında Yb'un istenilen özelliklerde Schottky kontak elde etmek için cazip bir

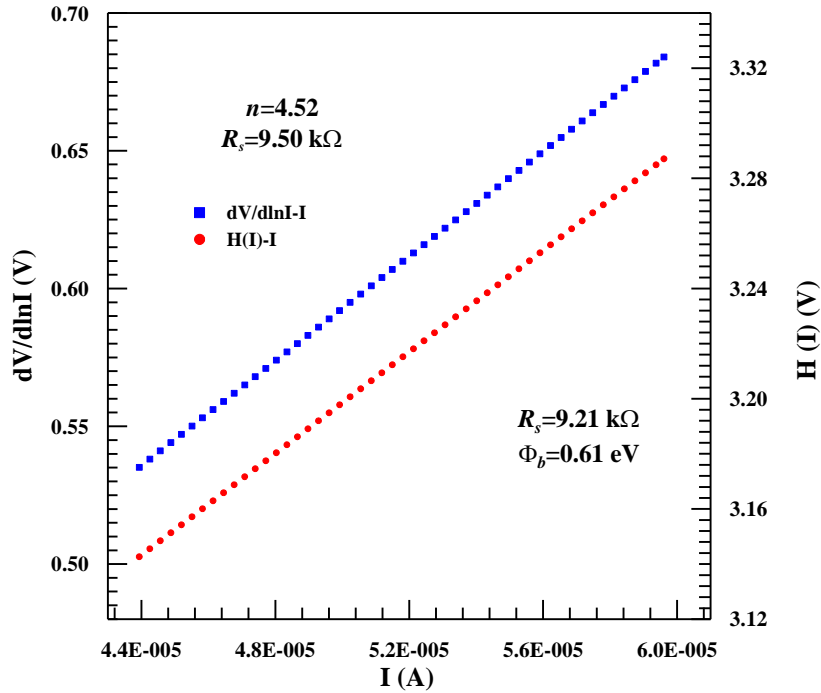
element olduğu görülmüştür (Chen ve ark., 2012; Reddy ve ark., 2013; Taşçıoğlu ve ark., 2014; Ejderha ve ark., 2017).

Cheung fonksiyonları yardımıyla R_s , n ve Φ_b değerleri hesaplanabilir. Cheung fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir (Cheung ve Cheung, 1986).

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \left(\frac{nkT}{q} \right) + IR_s \quad (5)$$

$$H(I) = V - n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) = n\Phi_b + IR_s \quad (6)$$

Eşitlik 5. ve 6. kullanılarak Yb/p-Si Schottky diyotlarının $dV/d\ln I$ ve $H(I)$ değerleri hesaplanmıştır. Yb/p-Si Schottky diyotlarının $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ grafikleri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Yb/p-Si Schottky diyotlarının $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ grafikleri

Yb/p-Si Schottky diyotları için $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ grafikleri lineer bir doğru sergilemektedir. Bu grafiklerde $I=0$ için $dV/d\ln I$ eksenini kestiği noktadan diyotun n değeri ve aynı grafiğin eğiminden R_s değeri hesaplanmıştır. $I=0$ için $H(I)$ eksenini kestiği

noktadan da daha önce bulunan n değeri kullanılarak Φ_b değeri ve grafiğin eğiminden de R_s değeri bulunmuştur. Cheung fonksiyonları yardımıyla Yb/p-Si Schottky diyotları için hesaplanan n , R_s ve Φ_b değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Yb/p-Si Schottky diyotları için Cheung fonksiyonlarından elde edilen elektriksel parametreler

Numune	dV/dlnI-I		H(I)-I	
	<i>n</i>	R_s (kΩ)	R_s (kΩ)	Φ_b (eV)
Yb/p-Si	4.52	9.50	9.21	0.61

Çizelge 2'den görüleceği gibi, n değeri ideal durumdan ve I - V karakteristiğinden elde edilen n değerinden büyüktür. Bu durum, I - V karakteristiğinden bulunan değerlerin grafiğın linear bölgesinden Cheung fonksiyonlarından elde edilen değerlerin ise grafiğın yüksek voltaj değerlerinde grafiğın bükülen kısmından elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılığın diğer bir sebebi, n değerinin uygulanan voltaja bağlı olmasıdır (Ayyıldız ve ark., 1996; Sağlam ve ark., 1996; Soylu, 2011).

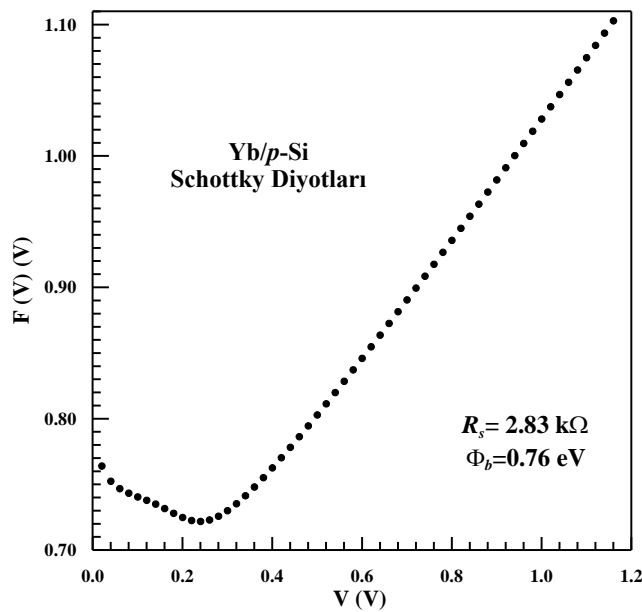
Modifiye Norde fonksiyonu, Bohlin tarafından Φ_b ve R_s değerlerini sabit bir sıcaklıkta sadece tek bir gerilime bağlı akım ölçümünden hesaplamak için önerilmiştir. Norde fonksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Norde, 1979; Bohlin, 1986).

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (7)$$

$$\Phi_b = F(V_{min}) + \frac{V_{min}}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (8)$$

$$R_s = \frac{(\gamma - n)kT}{qI_{min}} \quad (9)$$

Eşitlik 7. kullanılarak Yb/p-Si Schottky diyotları için $F(V)$ fonksiyonu hesaplanmıştır ve Şekil 4'te $F(V)$ - V grafiğı gösterilmiştir. Φ_b ve R_s parametrelerini belirlemek amacıyla bu diyotun I - V karakteristiğı ile bulunan n değerinden büyük bir sayı ($\gamma=2$) belirlenmiştir. $F(V)$ - V grafiğından $F(V)$ 'nin minimum $F_{min}(V)$ noktasına karşılık gelen minimum voltaj değeri V_{min} ve minimum akım değeri I_{min} elde edilmiştir. Bu değerler, Eşitlik 8. ve 9. da yerine yazılarak Φ_b ve R_s parametreleri hesaplanmıştır. F_{min} , V_{min} ve I_{min} değerleri, hesaplanan Φ_b ve R_s parametreleri Çizelge 3'te verilmiştir.

**Şekil 4.** Yb/p-Si Schottky diyotlarının $F(V)$ - V grafiğı

I - V değerlerinden elde edilen Φ_{bo} değeri ile Norde fonksiyonları ile elde edilen Φ_b değeri uyumludur. Norde fonksiyonundan elde edilen R_s değerinin Cheung fonksiyonlarından elde edilen R_s değerlerinden küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, Cheung fonksiyonlarının doğru beslem I - V karakteristiklerinin yüksek voltaj bölgesinde lineer olmayan bölgeye uygulanırken Norde fonksiyonlarının I - V karakteristiklerinin doğru beslem kısmının tümüne uygulanması ile

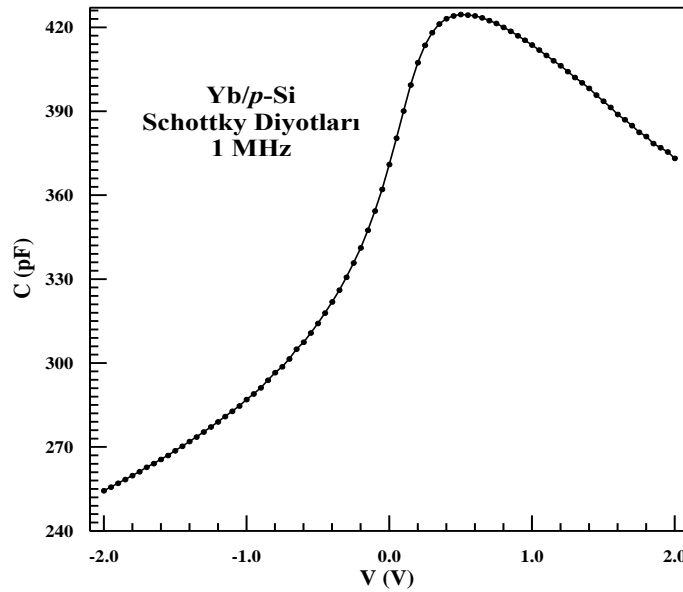
açıklanabilir (Güllü ve ark., 2008; Soylu, 2011). Hem Cheung hem de Norde fonksiyonları kullanılarak elde edilen R_s değerinin hayli yüksek olduğu görülmektedir. R_s 'nin bu yüksek değerleri, prob telinin kapıya (gate) kontak yapılmasından, omik kontağın kaliteli olmamasından, organik kirliliklerden, arayüzey durumlarından ve kullanılan yarıiletkenin gövde direncinden kaynaklanabilir (Nicollian ve Brews, 1982).

Çizelge 3. Yb/p-Si Schottky diyotları için Norde fonksiyonlarından elde edilen elektriksel parametreler

Numune	F (V_{min}) (V)	V_{min} (V)	I_{min} (A)	R_s (k Ω)	Φ_b (eV)
Yb/p-Si	0.72	0.24	4.10×10^{-6}	2.83	0.76

Şekil 5'te, Yb/p-Si Schottky diyotlarının oda sıcaklığında ve 1 MHz frekans için doğru ve ters beslem C - V karakteristiği uygulanan beslem voltajının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Şekil 5'ten görüleceği gibi, Yb/p-Si Schottky diyotları arayüzey tabakalı (doğal ya da depolanarak oluşturulmuş) bir MIS tipi diyota benzer olarak birikim, tüketim ve terslenim bölgelerine

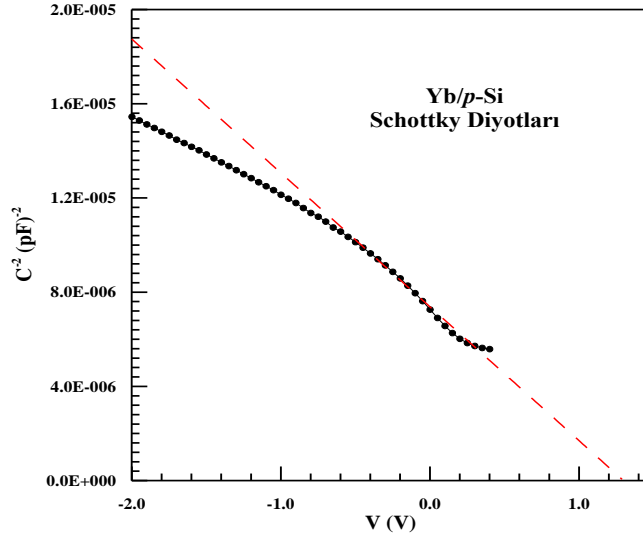
sahiptir. C değeri uygulanan beslem voltajının artması ile yaklaşık 0.5 V'a kadar artmakta ve bir pik davranışı sergilemektedir. Doğru beslem bölgesindeki bu pik davranışı arayüzey durumlarının özel dağılımına, seri dirence ve yüzey polarizasyonuna atfedilebilir (Nicollian ve Brews, 1982; Werner ve ark., 1987).



Şekil 5. Yb/p-Si Schottky diyotlarının 1 MHz için C - V grafiği

Oda sıcaklığında Yb/p-Si Schottky diyotlarının 1 MHz frekans için ters beslem C^{-2} - V grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği gibi, C^{-2} - V grafiği geniş ters beslem aralığında lineer bir doğruya sahiptir. Yb/p-Si Schottky diyotlarının kesim voltajı (V_o), voltaj eksenine bu doğrunun ekstrapolasyonu ile elde

edilebilir. C^{-2} - V grafiğinin lineer davranışı, arayüzey durumlarının AC sinyali 1 MHz'de takip edemediği ve sonuç olarak bunların kapasiteye önemli ölçüde katkı sağlamadığı varsayımına dayandırılabilir (Nicollian ve Brews, 1982; Kınacı, 2017; Tecimer, 2018).



Şekil 6. Yb/p-Si Schottky diyotlarının 1 MHz için C^{-2} - V grafiği

Çizelge 4. Yb/p-Si Schottky diyotlarının 1 MHz için C^{-2} - V karakteristiğinden elde edilen parametreler

Numune	V_o (V)	E_F (eV)	N_A (cm ⁻³)	c_2	Φ_b (eV)
Yb/p-Si	1.30	0.15	5.27×10^{15}	3.79×10^{-1}	0.67

Yb/p-Si Schottky diyotlarının tüketim tabakası kapasitesi şu şekilde ifade edilebilir;

$$C^{-2} = \left[\frac{2(V_d + V)}{q\epsilon_s N_A A^2} \right] \quad (10)$$

Eşitlik 10. da, $V_d(=V_o + kT/q)$ sıfır beslemdeki difüzyon potansiyeli ve ϵ_s yarıiletkenin dielektrik sabitidir ($\epsilon_s = 11.7\epsilon_o$, $\epsilon_o = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm boş uzayın dielektrik sabiti) (Neamen, 2003). Fermi enerji seviyesi (E_F),

$$E_F = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (11)$$

eşitliği ile elde edilebilir. Burada N_V , yarıiletkenin değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğudur ve

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (12)$$

ifadesi ile verilebilir (Karataş ve Altındal, 2005). Burada, $T=300$ K, hollerin etkin kütlesi $m_h^* = 0.16m_o$ ve m_o , elektronun kalan kütlesi olmak üzere (Tataroğlu ve Altındal, 2006) $N_V = 1.6 \times 10^{18}$ cm⁻³ olarak bulunmuştur. C^{-2} - V grafiği yardımıyla $\Phi_{b(C-V)}$ değeri,

$$\Phi_{b(C-V)} = c_2 V_o + \frac{kT}{q} + E_F \quad (13)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Elektriksel özellikleri etkileyen kapasitif özellikler nadiren büyük bir kesim voltajına sebep olabilir. Bu nedenle, Φ_b 'nin hesaplanmasında c_2 'nin $[\cong N_A$ (deneysel)]/ N_A

(teorik)] etkisi dikkate alınmalıdır. Elde edilen V_o , E_F , N_A , c_2 ve Φ_b parametreleri Çizelge 4'te gösterilmiştir. N_A değeri literatürde ki bulgularla uyumludur (Akkılıç ve ark., 2003; Çetin ve ark., 2005; Altındal ve ark., 2006). Yb/p-Si Schottky diyotlarının I - V karakteristiğinden elde edilen Φ_{bo} değeri C^2 - V karakteristiğinden elde edilen Φ_b değerinden büyüktür. Bu durum, seri direncin varlığından ve ideal olmayan omik kontakta kaynaklanabilir (Werner ve ark., 1987).

SONUÇ

Bu çalışmada, yüksek engel yüksekliğine ve düşük sızıntı akımına sahip ideal bir diyot imal etmek amacıyla Yb/p-Si Schottky diyotları üretilmiştir. Yb/p-Si Schottky diyotları için düşük sızıntı akımı, iyi bir doğrultma oranı ve yüksek engel yüksekliği değeri elde edilmiştir. Bu bulgular, Yb'un kaliteli Schottky kontak elde etmek için cazip bir element olduğunu göstermiştir. n değerinin ideal durumdan yüksek olması, Si yüzeyinin iyi temizlenememesinden kaynaklı kirliliklere ve arayüzeyde oluşabilecek ince yalıtkan oksit tabakanın varlığına ve engel yüksekliğinin beslem voltajı bağlılığına bağlanmıştır. Cheung ve Norde fonksiyonları kullanılarak elde edilen yüksek R_s değerleri, omik kontakın kaliteli olmamasına ve organik kirliliklere atfedilmiştir. 1 MHz için C - V karakteristiğinin pik davranışı arayüzey durumlarının özel dağılımına ve R_s 'ye atfedilmiştir. Sonuç olarak, yüksek engel yüksekliğine ve düşük sızıntı akımına sahip ideal Yb/p-Si Schottky diyotları elde edilebilir. Ancak, omik kontakın kaliteli yapılmasına ve yarıiletkenin parlatma ve organik kirlilerden arındırılmasına özen gösterilmelidir.

KAYNAKLAR

Akkılıç A, Türüt A, Çankaya G, Kılıçoğlu T, 2003. Correlation between Barrier Height and Ideality Factors of Cd/n-Si and Cd/p-Si Schottky Barrier Diodes. Solid State Communications, 125, 551-556.

- Altındal Ş, Dökme İ, Bülbül M M, Yalçın N, Serin T, 2006. The Role of the Interface Insulator Layer and Interface States on the Current-Transport Mechanisms of Schottky Diodes in Wide Temperature Range. Microelectronic Engineering, 83, 499-505.
- Ayyıldız E, Türüt A, Efeoğlu H, Tüzemen S, Sağlam M, Yoğurtçu Y K, 1996. Effect of Series Resistance on the Forward Current-Voltage Characteristics of Schottky Diodes in the Presence of Interfacial Layer. Solid-State Electronics, 39(1), 83-87.
- Bilkan Ç, Gümüş A, Altındal Ş, 2015. The Source of Negative Capacitance and Anomalous Peak in the Forward Bias Capacitance-Voltage Cr/p-Si Schottky Barrier Diodes (SBDs). Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 484-491.
- Bohlin K E, 1986. Generalized Norde Plot Including Determination of the Ideality Factor. Journal of Applied Physics, 60, 1223.
- Card H C, Rhoderick E H, 1971. Studies of Tunnel MOS Diodes I. Interface Effects in Silicon Schottky Diodes. Journal of Physics D: Applied Physics, 4, 1589-1601.
- Chen J, Ku T C, Li M F, Chin A, 2012. Investigation of Schottky Junction and MOS Technology for III-V Compound Semiconductor MOSFET Application. 12th International Workshop on Junction Technology, Shanghai, May 14-15, 2012.
- Cheung S K, Cheung N W, 1986. Extraction of Schottky Diode Parameters from Forward Current-Voltage Characteristics. Applied Physics Letters, 49 (2), 85.
- Çankaya G, Uçar N, 2004. Schottky Barrier Height Dependence on the Metal Work Function for p-Type Si Schottky Diodes. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 795-798.
- Çetin H, Şahin B, Ayyıldız E, Türüt A, 2005. Ti/p-Si Schottky Barrier Diodes with Interfacial Layer Prepared by Thermal Oxidation. Physica B, 364, 133-141.
- Das M, Kumar A, Mandal B, Htay M T, Mukherjee S, 2018. Impact of Schottky Junctions in the Transformation of Switching Modes in Amorphous Y₂O₃-Based Memristive System. Journal of Physics D: Applied Physics, 51, 315102 (10pp).
- Dobrescu D, Rusu A, Udrea F, Dobrescu L, 2001. Image Force Effect on Forward Characteristic of a Rectifier Metal-Semiconductor Contact. IEEE, DOI: 10.1109/SMICND.2001.967500.
- Ejderha K, Karabulut A, Türkan N, Türüt A, 2017. The Characteristic Parameters of N/n-6H-SiC Devices Over a Wide Measurement Temperature Range. Silicon, 9, 395-401.

- Güllü Ö, Aydoğan S, Türüt A, 2008. Fabrication and Electrical Characteristics of Schottky Diode Based on Organic Material. *Microelectronic Engineering*, 85, 1647-1651.
- Karabulut A, Efeoğlu H, Türüt A, 2017. Influence of Al₂O₃ Barrier on the Interfacial Electronic Structure of Au/Ti/n-GaAs Structures. *Journal of Semiconductors*, 38, 054003(10p).
- Karataş Ş, Altındal Ş, 2005. Zn/p-Si Schottky Diyotlarda Temel Elektriksel Parametrelerin Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(1), 26-30.
- Kınacı B, 2017. Effect on the Electrical Characterizations of Temperature and Frequency Depending on Series Resistance and Interface States in MS Structure. *Journal of Polytechnic*, 20(2), 313-318.
- Kundu S, Kumar A, Banerjee S, Banerji P, 2012. Electrical Properties and Barrier Modification of GaAs MIS Schottky Device Based on MEH-PPV Organic Interfacial Layer. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12, 386-392.
- Lapa H E, Kökce A, Al-Dharob M, Orak İ, Özdemir A F, Altındal Ş, 2017. Interfacial Layer Thickness Dependent Electrical Characteristics of Au/(Zn-Doped PVA)/n-4H-SiC (MPS) Structures at Room Temperature. *The European Physical Journal Applied Physics*, 80, 10101 (8p).
- Neamen D A, 2003. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw-Hill Companies, pp. 326-359, New York.
- Nicollian E H, Brews J R, 1982. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. John Wiley and Sons, pp. 71-235, New York.
- Norde H, 1979. A Modified Forward *I-V* Plot for Schottky Diodes With High Series Resistance. *Journal of Applied Physics*, 50 (7), 5052-5053.
- Reddy V R, Rao L D, Janardhanam V, Kang M S, Choi C J, 2013. Electrical Properties and Interface States of Rare-Earth Metal Ytterbium Schottky Contacts to *p*-Type InP. *Material Transactions*, 54 (12), 2173-2179.
- Reinhardt K C, Singh A, Anderson A, 1988. Ytterbium Metal-Insulator-Semiconductor Contacts to Indium Phosphide. *Solid-State Electronics*, 31 (10), 1537-1539.
- Rhoderick E H, Williams R H, 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, pp. 89-179, New York. (2. Baskı).
- Sağlam M, Ayyıldız E, Gümüş A, Türüt A, Efeoğlu H, Tüzemen S, 1996. Series Resistance Calculation for the Metal-Insulator-Semiconductor Schottky Barrier Diodes. *Applied Physics A*, 62, 269-273.
- Soylu M, 2011. The Effect of Thickness of Organic Layer on Electronic Properties of Al/Rhodamine B/p-Si Structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14, 212-218.
- Takami Y, Shiraishi F, Hosoe M, 1984. Evaluation of Various Electrode Metals Ultra-High Purity *p*-Type Si Surface Barrier Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 31(1); 340-343.
- Taşçioğlu İ, Farooq W A, Turan R, Altındal Ş, Yakuphanoglu F, 2014. Charge Transport Mechanisms and Density of Interface Traps in MnZnO/p-Si Diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 157-161.
- Tataroğlu A, Altındal Ş, 2006. Characterization of Current-Voltage (*I-V*) and Capacitance-Voltage-Frequency (*C-V-f*) Features of Al/SiO₂/p-Si (MIS) Schottky Diodes. *Microelectronic Engineering*, 83, 582-588.
- Tecimer H, 2018. Al/PVA (Zn-katkılı)/p-Si (MPS) Yapılarda Organik Arayüzey Tabaka Kalınlığının ve Seri Direncin *C-G/ω-V* Karakteristikleri Üzerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(3), 680-690.
- Temirci C, Gülcan M, Göksen K, Sönmez M, 2010. Ohmic and Rectifier Properties of Al/Ligand(N-APTH) and Al/Cu(II)Complex Contacts. *Microelectronic Engineering*, 87, 2282-2287.
- Uslu Tecimer H, Alper M A, Tecimer H, Tan S O, Altındal Ş, 2018. Integration of Zn-doped Organic Polymer Nanocomposites between Metal Semiconductor Structure to Reveal the Electrical Qualifications of the Diodes. *Polymer Bulletin*, 75, 4257-4271.
- Werner J, Levi A F J, Tung R T, Anzlowar M, Pinto M, 1987. Origin of the Excess Capacitance at Intimate Schottky Contacts. *Physical Review Letters*, 60, 53-56.

Artvin İlinde Yetişen Bazı Tarım Ürünlerinde Radyoaktivite Seviyelerinin Belirlenmesi

Yaşar KOBYA^{1*}, Cafer Mert YEŞİLKANAT²

ÖZET: Bu çalışmada, Artvin ilinde yetiştirilen bazı tarım ürünlerinde (lahana, patates, fasulye ve mısır) doğal ve yapay radyasyon seviyeleri belirlenmiştir. Artvin ilini temsil edecek şekilde mısır ve fasulyeden 24'er adet, patates ve lahanadan ise 15'er adet olmak üzere toplam 78 adet numune toplanmıştır. Toplanan tarım ürünleri, Canberra marka GX5020 model HPGe dedektör içeren gama spektrometre sayım sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucu tarım ürünü örneklerinin içerdiği ²²⁶Ra, ²³²Th ve ⁴⁰K doğal radyonüklitlerin ve fisyon ürünü olan yapay ¹³⁷Cs radyoizotopun aktivite konsantrasyonları belirlenmiştir. Mısır için bu ortalama aktivite değerleri sırasıyla; 9.5, 12.7, 279.0, 23.5 Bq/kg, patates için sırasıyla; 11.7, 12.9, 307.9, 32.5 Bq/kg, fasulye için sırasıyla; 10.7, 16.3, 392.5, 41.1 Bq/kg ve lahana için sırasıyla; 25.9, 36.3, 486.5, 15.4 Bq/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler dünya üzerinde farklı yerlerde yapılan benzer çalışmalar ve UNSCEAR referans değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen ²²⁶Ra ve ²³²Th ortalama aktivite sonuçlarının UNSCEAR referans değerlerinden yüksek çıkmıştır. Son olarak tarım ürünlerindeki radyoaktivite düzeylerinin dağılımı, belirli bir renk skalasında haritalandırılarak gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tarım Ürünleri, Doğal ve Yapay Radyoaktivite, Gamma-Ray Spektrometre, Haritalama, Artvin

Determination of Radioactivity Levels in Some Agricultural Products in Artvin Province

ABSTRACT: In this study, natural and artificial radiation levels of some agricultural products (cabbage, potato, bean and corn) grown in Artvin province were determined. A total of 78 samples were collected from 24 pieces of corn and beans and 15 from potato and cabbage. The collected agricultural products were analyzed using a gamma spectrometer counting system including Canberra GX5020 HPGe detector. The activity concentrations of ²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K natural radionuclides and fission product artificial ¹³⁷Cs radioisotope were determined. For corn, these average activity values are respectively; 9.5, 12.7, 279.0, 23.5 Bq/kg, respectively for potato; 11.7, 12.9, 307.9, 32.5 Bq/kg, respectively for bean; 10.7, 16.3, 392.5, 41.1 Bq/kg and for cabbage respectively; 25.9, 36.3, 486.5, 15.4 Bq/kg. The data obtained were compared with similar studies in different places in the world and the reference values of UNSCEAR. The results of ²²⁶Ra and ²³²Th average activity results obtained in this study were higher than UNSCEAR reference values. Finally, the distribution of radioactivity levels in agricultural products is shown by mapping on a specific color scale.

Keywords: Agricultural Products, Natural and Artificial Radioactivity, Gamma-Ray Spectrometer, Mapping, Artvin

¹ Yaşar KOBYA (Orcid ID: 0000-0001-7919-7552), Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Artvin, Türkiye

² Cafert Mert YEŞİLKANAT (Orcid ID: 0000-0002-7508-7548), Artvin Çoruh Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Artvin, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yaşar KOBYA, e-mail: ykoby@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 15.03.2019
Kabul tarihi / Accepted: 14.06.2019

GİRİŞ

Radyoaktiflik, atom çekirdeklerinin bazı parçacıklar ve enerji yayınlamak suretiyle kendiliğinden bozulması olayı olup, çekirdek kararlı bir duruma gelinceye kadar devam eder (L'Annunziata 2007). Herhangi bir maddenin atom çekirdeğindeki nötronların sayısı protonlarından fazla ya da tersi durum var ise, bu çeşit bir madde kararsızlık göstermekte ve çekirdek enerji yayınlamaya kararlı hale gelmeye çalışmaktadır. Bu şekilde çevresine ışınlar saçarak parçalanmış maddelere radyoaktif maddeler denilmektedir. Radyoaktif madde dışarıdan enerji almaksızın kendiliğinden çevresine radyasyon saçan bir madde olarak da tanımlanabilir (Kobyay 2009).

Radyasyon, tipine ve enerjisine göre yaşayan organizmalarda hücrelerin biyokimyasal mekanizmasını etkileyebilir. Bunun sonucunda, hücrelerin ve dolayısıyla tüm organizmanın yaşamını etkilemesi söz konusu olabilir. Radyasyonun yaşayan organizmalar üzerine etkisi, radyasyonu oluşturan izotoplara bağlı olarak değişir. Bazı izotoplar insan bünyesinde (kemik ve dokularda) birikim yaparlar ve biyolojik açıdan olağanüstü tehlikeler yaratırlar (Barrett ve ark., 2012). Bu yüzden yüzeysel suların, toprağın, gıdaların ve havanın kabul edilebilir değerleri saptanırken, izotop içeriği de dikkate alınarak düşük sınır değerlerin koyulması çalışılmalıdır (UNSCEAR 2000).

Doğal radyoaktif elementlerin hepsi az miktarda da olsa mutlaka bütün kayaç ve toprakların bileşiminde ve dolayısıyla havada bulunur (Durrance 1986). Dünyanın oluşumu ile yer kabuğunun yapısında yer alan radyoaktif ^{232}Th , ^{238}U ve ^{235}U atomlarının alfa, beta parçalanmaları yaparak meydana gelen ürün atomları, bugün bilinen radyoaktif ürün atomlarını oluşturur. Yapay radyoaktif elementler ise; nükleer santral sızıntıları, nükleer silah denemeleri ve tıbbi aktivitelerden ortaya çıkan yapay radyoaktif çekirdeklerdir. Bu tür

radyoaktif çekirdeklere örnek olarak ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{55}Fe , ^{241}Am , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{131}I vb. gösterilebilir (Kobyay ve ark., 2015).

Tarım ürünlerindeki radyoaktivite, ilgili gıda maddesinin direkt ya da dolaylı yollarla doğal-yapay radyoaktif kontaminasyona uğramış toprak, su ve hava ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Örneğin; bitkilerin kökleri vasıtasıyla toprak ve su ile etkileşimi, yaprakları vasıtasıyla hava ile etkileşimi ve bitki tüketimi yapan hayvansal besin maddelerine geçişi vs. gösterilebilir (Izrael 2002). Toprakta bitki metabolizmasına genellikle kökler vasıtasıyla geçerler. Bir radyonüklid, radyonüklidin kimyasal yapısına, bitki metabolizmasındaki gereksinimine ve topraktaki fizikokimyasal faktörlere bağlı olarak bitki tarafından soğrulabilir (Desideri ve ark., 2010). Soğrulma olayı, radyoaktif özelliklerinden bağımsızdır. Bazı bitki türlerinde yüzey alanları çok büyük olduğu için, radyoaktif yağışlarla yere düşen radyoaktif tozların yapraklar tarafından tutulmaları daha fazla olmaktadır. ^{137}Cs 'nin de bitki yüzeylerinde tutulduğu çeşitli çalışmalar ile gösterilmiştir (Ciuffo ve ark., 2002; Badran ve ark., 2003; Desideri ve ark., 2010; Beresford ve ark., 2016). Ayrıca bitkilerdeki doğal radyonüklitler, hayvanlar vasıtasıyla da insana geçebilmektedir. İnek sütündeki ^{90}Sr 'nin %20'si topraktan otlar vasıtasıyla hayvana buradan da insan vücuduna geçer (Lettner ve ark., 2007).

Doğal radyonüklitler insan vücuduna sindirim veya solunum yollarıyla girebilirler. Vücuda sindirim yoluyla alınan doğal radyonüklitler ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 'nin bozunma ürünleri olarak sayılabilir. Biyosferde bulunan karbon, hidrojen ve diğer kozmik kaynaklı radyonüklitler, kozmik ışın nötronlarının atmosferdeki azotla etkileşimleri sonucu ortaya çıkarlar ve çok az da olsa insan vücuduna girebilirler (UNSCEAR 2000).

Bu çalışmanın amacı, Artvin yöresinde yetiştirilen ve tüketilen bazı tarım ürünleri için

karasal radyolojik seviyelerin belirlenmesi ve literatürdeki benzer çalışmalar ve Dünya referans değerleri ile karşılaştırmalar yapılarak, radyasyon dağılımının incelenmesidir.

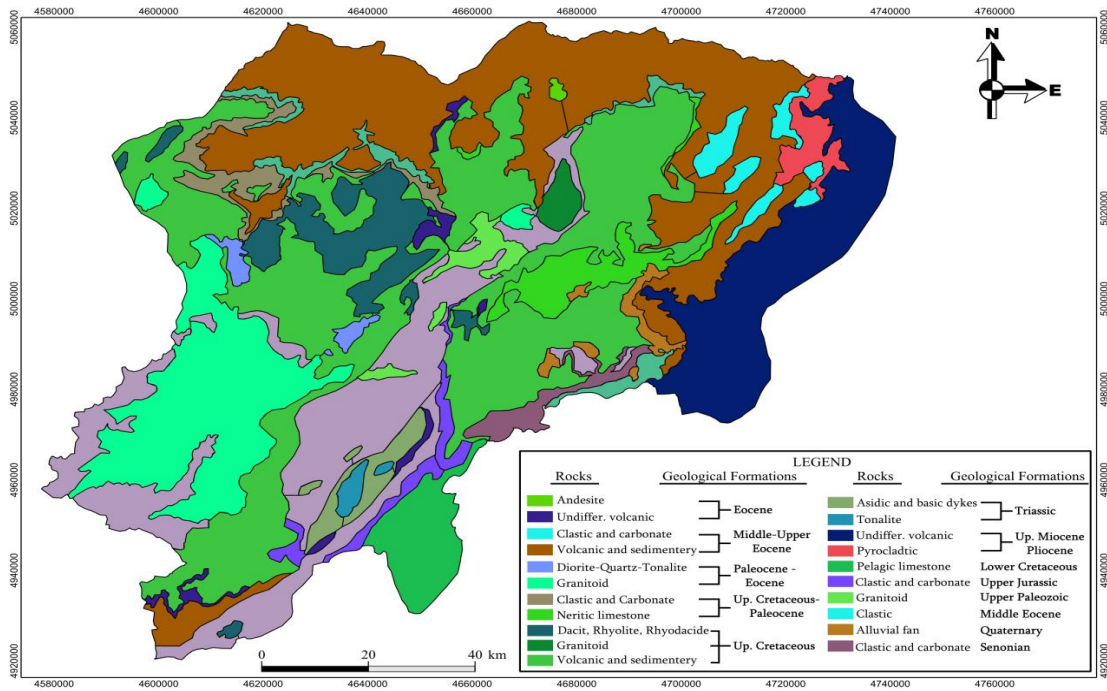
MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanının Coğrafik ve Jeolojik Yapısı

Artvin yöresi Doğu Karadeniz'in en doğusunda yer almaktadır. Batıda Rize, doğuda Ardahan, güneyde Kars ve Erzurum kuzeyde Karadeniz ve Gürcistan ile sınırı bulunmaktadır. Çalışma alanı 0-3300 metre arasında değişen yükseklikler ile Türkiye'nin en engebeli arazisine sahiptir. Ortalama yükseklik 2000 metre civarındadır. Jeolojik özelliklere bakıldığında tabandan tavana doğru Paleozoik metamorfikleri, jura yaşlı kayalar, kretase volkanik ve proklastitleri, eosen birimleri,

miyosen çökelleri, neojen volkanizması ve quaternar yaşlı çökellerden oluşmaktadır (Ustaomer ve Robertson 2010). Şekil 1'de bölgenin jeolojik haritası verilmiştir.

Artvin ilinde yayılan topraklar kırmızı-sarı podzolik topraklar (17%), Yüksek Dağ çayır toprakları (17%), Kireçsiz Kahverengi Orman Toprağı (12%), Alüvyal (4%), Kollivial (2%) ve Kahverengi Orman Toprağı (%48), olmak üzere altı grupta toplanmaktadır (Yüksek ve Ölmez 2002). Bu toprak gruplarından kahverengi orman toprağı ve kireçsiz kahverengi orman toprakları özellikle ^{238}U - ve ^{232}Th kaynağı olarak yüksek radyasyon seviyelerine sebep olmaktadır (Degerlier ve ark., 2008). Ayrıca Artvin de organik madde ayrışması ve parçalanması yeteri ölçüde olmadığından, topraklar organik madde yönünden zengindir (Yeşilkanat ve ark., 2015).



Şekil 1. Artvin yöresinin jeolojik haritası (MTA 2002;Yeşilkanat 2016)

Numune Alınan Noktaların Belirlenmesi ve Toplanması

Artvin yöresinde homojen olarak belirlenen bölgelerde, toplam 24'er adet mısır ve fasulye ile 15'er adet patates ve lahana örneği toplanmış ve bu örnekler uygun şartlarda muhafaza edilmişlerdir. Toplanan numunelerin

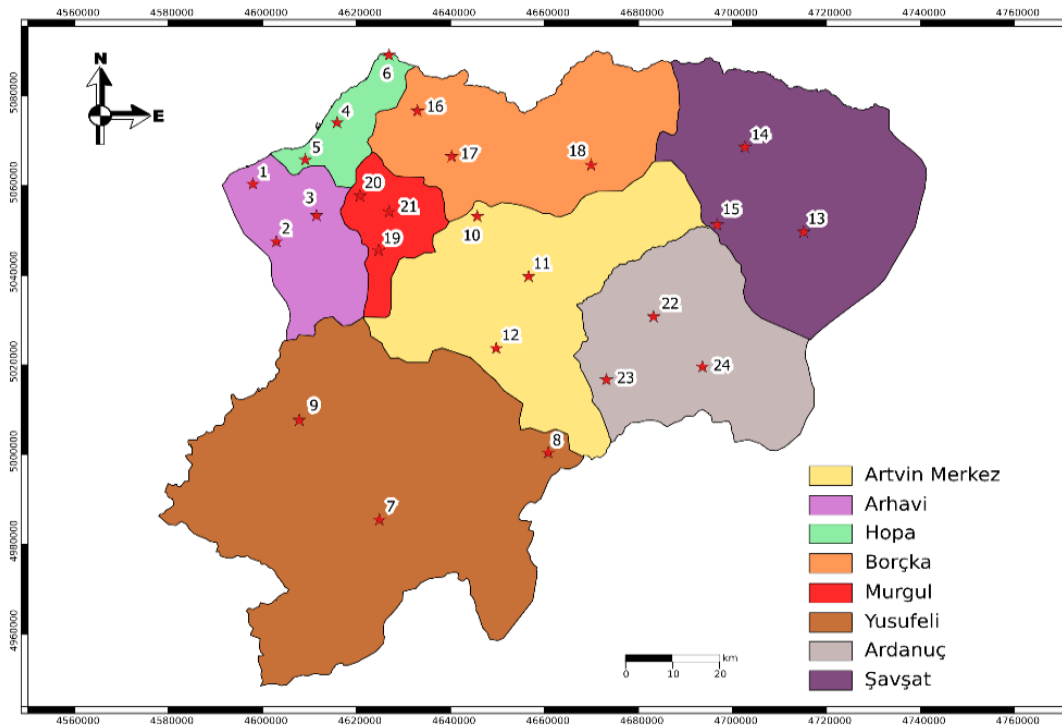
bölge mahsulü olmasına ve o yılın hasadının olmasına dikkat edilmiştir. Çalışılan bölgenin genişliği dikkate alındığında toplanan numunelerin bölgenin tamamını temsil edecek büyüklükte olmasına dikkat edilmiştir. Bu sebepten numuneler toplanırken bu durum göz önünde tutulmuş ve özellikle insanların daha çok

bulduğu yerleşim alanlarına yakın noktalardan örnekler toplanmaya çalışılmıştır. Şekil 2’de toplanan bu örnekler için istasyonlar gösterilmektedir.

Numunelerin Ölçüm İçin Hazırlanması

Artvin ilinde belirlenen istasyonlardan toplanan tarım örnekleri (mısır, patates, fasulye, lahana) laboratuvara getirilerek burada etüv fırınlarında uygun sıcaklıklarda (105-200 °C)

kurutulmuştur. Daha sonra desikatöre alınan numuneler burada bir süre bekletilmiştir. Ardından uygun değirmenlerde öğütülen gıda maddeleri toz haline getirilip homojen dağılım için elekten geçirilerek, korunaklı plastik kaplara konulmuş ve 1 ay bekletilerek (radyoaktif dengelenme için) ölçüm için hazır hale getirilmişlerdir.



Şekil 2. Tarım ürünü örneklerinin alındığı istasyonlar

Aktivite Konsantrasyonlarının Hesaplanması

Aktivite konsantrasyon ölçümleri için aşağıdaki formül kullanılmış olup, hesaplamalar Bq/kg biriminden hesaplanmıştır.

$$A(Bq/kg) = \frac{\text{Net Alan}}{\text{Verim} \times \text{Bolluk} \times \text{Sayım süresi} \times \text{Numune miktarı}}$$

En düşük ölçülebilen aktivite (Minimum Detectable Activity-MDA) değerlerinin hesaplanmasında ise aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$MDA = 2.71 + 4.65\sqrt{\text{Boş Sayım}} \times \text{Verim} \times \text{Bolluk} \times \text{Numune miktarı} \times \text{Sayım süresi}$$

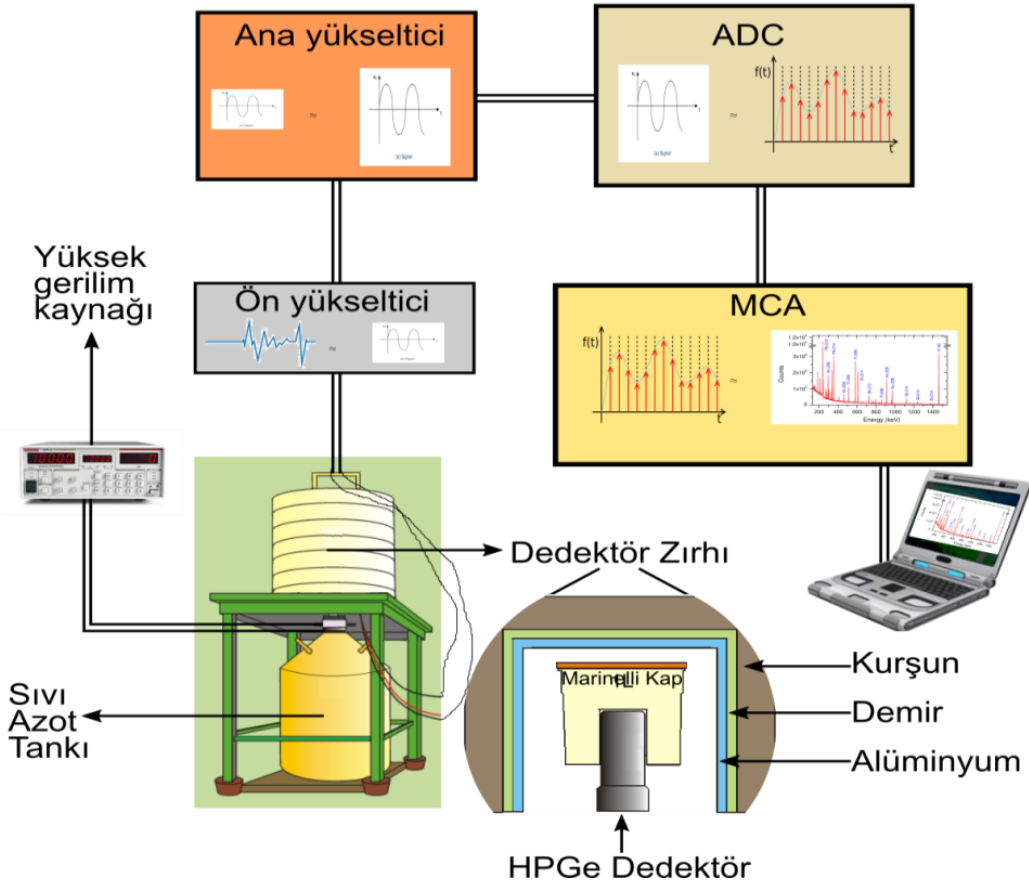
Bu çalışmada, MDA hesaplamaları her bir ölçüm istasyonu ve her bir numune için ayrı ayrı

hesaplanmıştır. Bu nedenle MDA değerleri arasında farklılıklar mevcuttur.

Numune Ölçüm Sistemi

Artvin’de toplanan gıda örneklerinin doğal radyoaktivite seviyelerinin belirlenmesinde Şekil 3’de blok diyagramı verilen analiz sistemi kullanılmıştır (ÇNEAM-Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi). Analiz sistemi

HPGe yarı-iletken detektör, beraberinde ön yükselteç ve yüksek voltaj filtresi ile güç kaynağı, ana yükselteç, sayısal-örneksel dönüştürücü (ADC), çok kanallı analizör (MCA), bilgisayar ve yazıcıdan oluşmaktadır (Taskin ve ark., 2009).



Şekil 3. Gama spektrometrik analiz sistemi blok diyagramı (Yeşilkanat 2016)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Artvin İli Gıda Örneklerinde Radyoaktivite Ölçüm Sonuçları

Artvin ilini temsil edecek şekilde, GPS cihazı ile koordinatları belirlenen noktalardan gıda numuneleri, örnek alım kurallarına dikkat edilerek alınmıştır. Her bir gıda örneği (mısır, fasulye, patates, lahana), gama spektrometre sayım sistemi ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda her bir gıda örneğinin radyoizotop

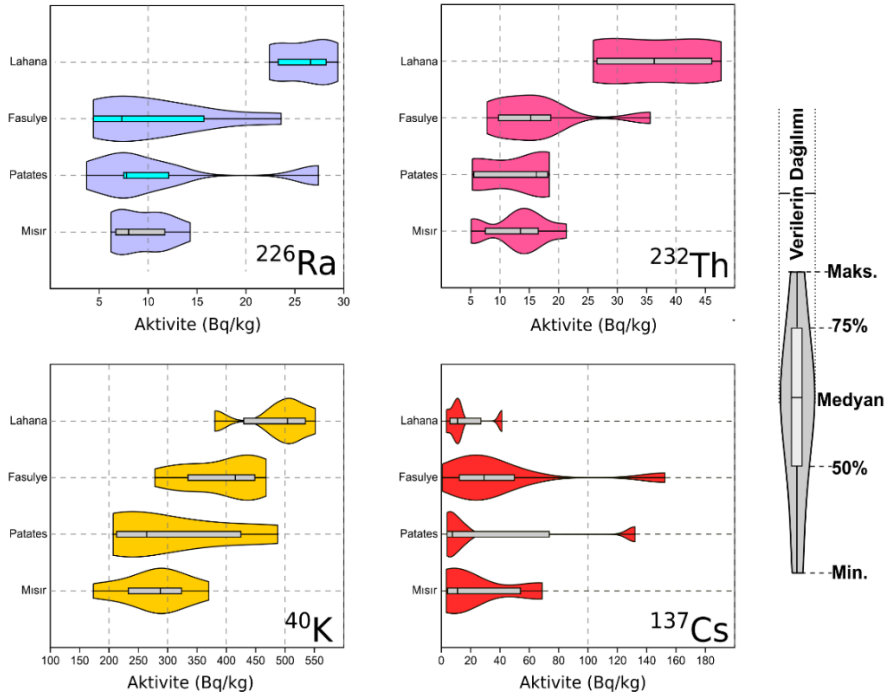
içeriği ve aktivite konsantrasyonları belirlenmiş olup her bir radyoizotop için Artvin ili radyoaktivite dağılım haritaları oluşturulmuştur. Gama spektrometre sayım sisteminde yapılan analiz sonucu Artvin ili gıda örneklerinde konsantrasyonları belirlenen radyoizotoplar; Radium (^{226}Ra), Toryum (^{232}Th), Potasyum (^{40}K) ve fisyon ürünü olan Sezyum (^{137}Cs)’dur. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen bulgular ve verilerin istatistiksel özeti Çizelge 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1. Artvin ili tarım ürünleri için radyoaktivite ölçüm sonuçları ve istatistiksel özet

	Mısır (Ortalama Değerler)				Patates (Ortalama Değerler)				Fasulye (Ortalama Değerler)				Lahana (Ortalama Değerler)			
	Ra-226 (Bq/kg)	Th-232 (Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)	Ra-226 (Bq/kg)	Th-232 (Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)	Ra-226 (Bq/kg)	Th-232 (Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)	Ra-226 (Bq/kg)	Th-232 (Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)
Arhavi	8	21.3	282.5	68.7	-	-	-	-	7.3	10.8	406.2	<10	23.3	25.9	380.4	12.8
Hopa	11	15.1	292.7	19.3	-	-	-	-	12.9	16.1	450.2	55.5	22.4	27.2	478.9	3.5
Borçka	7.2	5.1	224.8	15.3	7.5	5.8	219	15.2	<4.4	9.4	278.1	32.9	28.2	47.7	551.7	8.3
Murgul	6.2	12.4	369.9	<6.9	-	-	-	-	4.4	7.8	333.6	152.4	29.4	36.3	504.2	41.3
Merkez	<6.7	5.9	173.3	3.4	3.7	5.3	206.9	4.1	23.6	35.6	424.2	19	26.6	44.5	517.6	11.1
Şavşat	14.3	17	300	5.3	7.8	17.9	487.3	3.9	15.7	18.2	467.8	29	-	-	-	-
Ardanuç	11.7	14.6	331.5	65.5	12.1	18.4	362.2	7.5	10.1	18.8	337.5	29.2	-	-	-	-
Yusufeli	10.8	12.3	257.8	3.9	<27.4	<16.2	264.1	132	7.2	14.4	443.1	0.8	-	-	-	-
İl Ort.	9.5	12.7	279.0	23.5	11.7	12.9	307.9	32.5	10.7	16.3	392.5	41.1	25.9	36.3	486.5	15.4
Standart Sapma	2.88	5.41	61.20	27.48	9.26	6.59	117.4	55.78	6.54	8.75	67.96	47.85	3.04	9.85	64.89	14.90
Eğrilik	0.44	-0.21	-0.37	1.27	1.68	-0.54	1.05	2.19	1.15	1.69	-0.66	2.20	-0.20	0.05	-1.34	1.91
Basıklık	-1.02	-0.35	0.22	-0.23	3.08	-3.23	-0.01	4.86	1.03	3.58	-0.98	5.38	-2.49	-2.69	2.29	3.99

Çizelge 1 incelendiğinde; mısır için en yüksek ortalama aktivite değerleri ^{226}Ra için Şavşat'ta, ^{232}Th ve ^{137}Cs için Arhavi'de ve ^{40}K için Murgul ilçesinde, en düşük ortalama değerler ise ^{226}Ra ve ^{40}K için Merkez'de, ^{232}Th için Borçka'da ve ^{137}Cs için Murgul ilçesinde ölçülmüştür. Patates için en yüksek ortalama aktivite değerleri ^{226}Ra ve ^{232}Th için Ardanuç'ta, ^{40}K için Şavşat'ta ve ^{137}Cs için Yusufeli ilçesinde, en düşük ortalama değerler ise ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için Merkez'de ve ^{137}Cs için Şavşat ilçesinde ölçülmüştür. Fasulye için en yüksek ortalama aktivite değerleri ^{226}Ra ve ^{232}Th için Merkez'de, ^{40}K için Şavşat'ta ve ^{137}Cs için Murgul ilçesinde, en düşük ortalama değerler ise ^{226}Ra ve ^{40}K için Borçka'da, ^{232}Th için Murgul'da ve ^{137}Cs için Arhavi ilçesinde ölçülmüştür. Son olarak lahanada için en yüksek

ortalama aktivite değerleri ^{226}Ra ve ^{137}Cs için Murgul'da ve ^{232}Th ve ^{40}K için Borçka ilçesinde, en düşük ortalama değerler ise ^{226}Ra ve ^{137}Cs için Hopa'da ve ^{232}Th ve ^{40}K için Arhavi ilçesinde ölçülmüştür. Mısırdaki Artvin ili geneli için ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs değerleri sırasıyla 9.5, 12.7, 279.0 ve 23.5 Bq/kg; patatesteki Artvin ili geneli için ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs değerleri sırasıyla 11.7, 12.9, 307.9 ve 32.5 Bq/kg; fasulyedeki Artvin ili geneli için ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs değerleri sırasıyla 10.7, 16.3, 392.5 ve 41.1 Bq/kg; lahanada Artvin ili geneli için ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs değerleri sırasıyla 25.9, 36.3, 486.5 ve 15.4 Bq/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Fasulye, Mısır, Lahana ve Patates örnekleri için kutu bıyık diyagramları

Şekil 4’de Artvin il geneli için fasulye, mısır, lahanaya ve patates örneklerinin aktivite sonuçlarına ait kutu-bıyık diyagramları ve dağılım eğrileri gösterilmektedir. Burada doğal radyonüklitler (^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K) için en büyük ortalama aktivite düzeyleri lahanaya üründe sırasıyla 25.9, 36.3 ve 486.5 Bq/kg, en küçük ortalama aktivite düzeyleri mısır üründe 9.5, 12.7 ve 279.0 Bq/kg tespit edilmiştir. Yapay radyonüklid (^{137}Cs) için en büyük ortalama aktivite değeri fasulye üründe 41.1 Bq/kg, en küçük ortalama aktivite değeri ise lahanaya üründe 15.4 Bq/kg ölçülmüştür. Verilerin dağılımlarına bakıldığında ise, lahanadaki ^{232}Th hariç, tüm ölçümlerde aktivite konsantrasyonlarının her bir ürün için log-normal olarak dağıldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 1’de verilen eğrilik ve basıklık oranları ile uyusmaktadır.

Artvin İlindeki Tarım ürünleri İçin Radyolojik Dağılım Haritaları

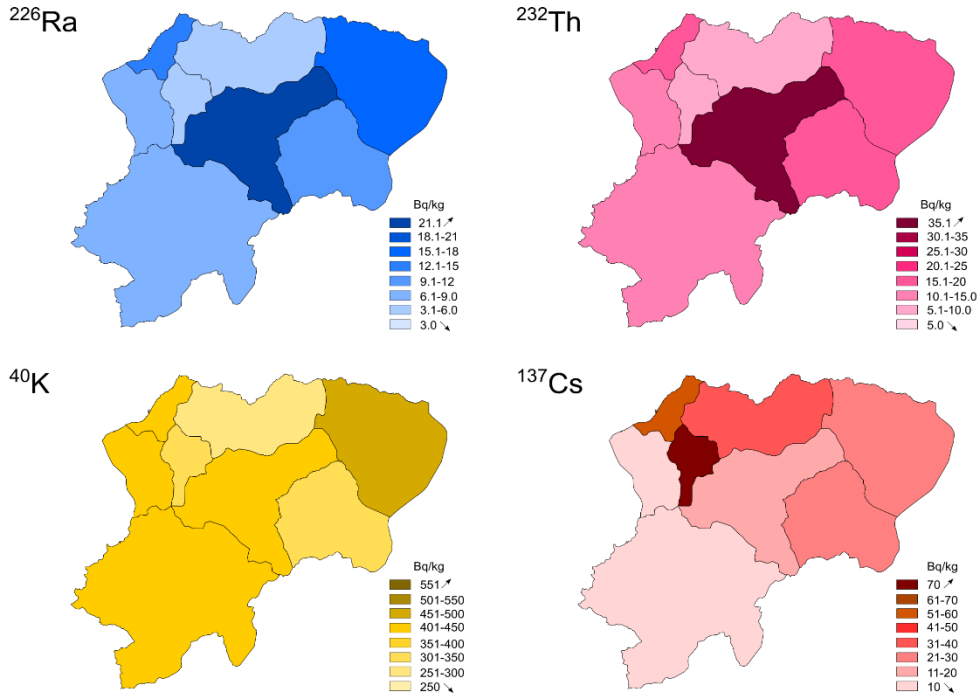
Fasulye, mısır, lahanaya ve patates örnekleri için radyolojik dağılım haritaları ilçeler bazında sırasıyla Şekil 5, 6, 7 ve 8’ de gösterilmiştir.

Sonuçların Benzer Çalışmalar İle Karşılaştırılması

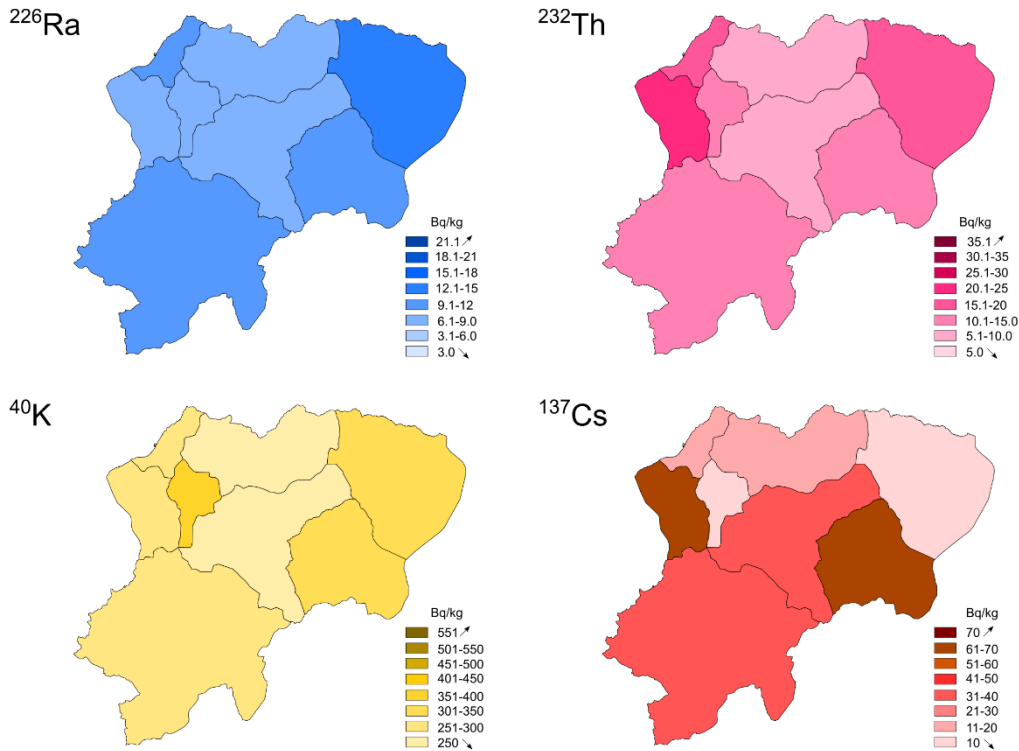
Çizelge 2’de elde edilen bulguların benzer çalışmalar ile karşılaştırılması gösterilmiştir. Bu çalışmada mısır, fasulye ve lahanadan için elde edilen radyolojik aktivite yoğunlukları, Türkiye’nin Gediz Nehri havzasında Bolca ve ark., tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada (Bolca ve ark., 2007) elde edilen sonuçlara göre düşük seviyelerde çıkmasına rağmen UNSCEAR (UNSCEAR 2000) tarafından belirlenen referans konsantrasyonlarından oldukça yüksek seviyelerde bulunmuştur. Patates örneklerinden elde edilen aktivite konsantrasyonları Gana ve İran’dan elde edilen radyolojik seviyelerden yüksek, Nijerya’daki seviyelerden düşük düzeylerde tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki mısır örnekleri için radyolojik düzeyler, ABD, İran ve Çin’de elde edilen aktivite konsantrasyonlarından yüksek seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Fasulyedeki ^{226}Ra aktivite yoğunlukları İran ve Brezilya’da elde edilen sonuçlardan daha yüksek, ^{232}Th aktivite yoğunlukları Nijerya’daki bulgulara göre daha

düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Lahanadaki doğal radyonüklid kaynaklı aktivite düzeyleri benzer çalışmalarda elde edilen bulgulara göre düşük seviyelerde kalmıştır. Yapay radyonüklid

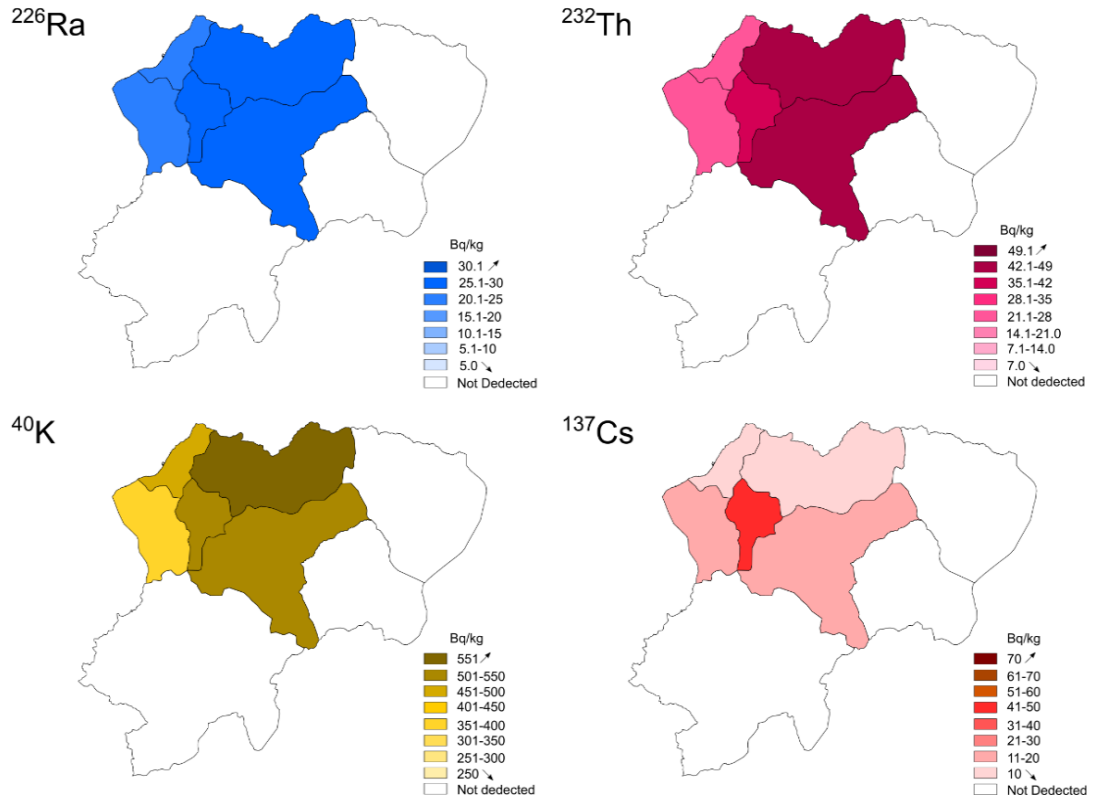
seviyeleri ise tüm benzer çalışmalarda elde edilen bulgulara göre oldukça yüksek düzeylerde tespit edilmiştir.



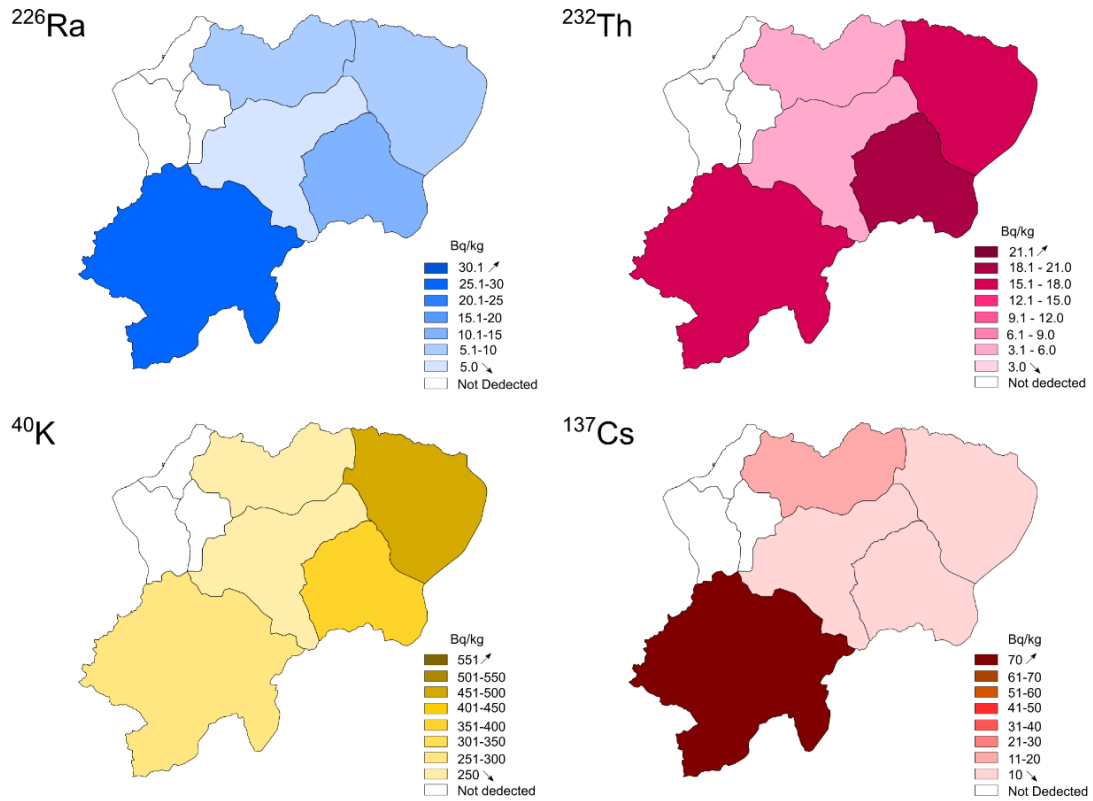
Şekil 5. Fasulye örnekleri için radyolojik dağımlar



Şekil 6. Mısır örnekleri için radyolojik dağımlar



Şekil 7. Lahana örnekleri için radyolojik dağılımlar



Şekil 8. Patates örnekleri için radyolojik dağılımlar

Çizelge 2. Elde edilen sonuçların benzer çalışmalar ile karşılaştırılması

Ülke	Ürün	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	¹³⁷ Cs	Referans (Bq/kg)
Türkiye (Artvin)	Mısır	9.5	12.7	279.0	23.5	Bu çalışma
	Patates	11.7	12.9	307.9	32.5	
	Fasulye	10.7	16.3	392.5	41.1	
	Lahana	25.9	36.3	486.5	15.4	
Türkiye		25.82	-	491.62	-	(Bolca ve ark., 2007)
ABD		0.21	-	87.0	-	(Hosseini ve ark., 2006)
Çin	Mısır	0.14	-	87.0	0.05	(Tuo ve ark., 2016)
Japonya		-	-	-	0.066	(Shozugawa ve ark., 2016)
Nijerya		-	7.6	85.9	-	(Jibiri ve ark., 2007)
Gana		3.37	-	185.8	-	(Awudu ve ark., 2012)
İran	Patates	0.026	-	-	-	(Asefi ve ark., 2005)
Nijerya		-	35.6	423.7	-	(Jibiri ve ark., 2007)
Türkiye		52.8	-	1099.2	-	(Bolca ve ark., 2007)
Brezilya		1.43	-	434.0	-	(Venturini ve Sordi 1999)
Japonya	Fasulye	-	-	-	0.11	(Shozugawa ve ark., 2016)
İran		9.0	-	-	-	(Asefi ve ark., 2005)
Nijerya		-	18.9	453.6	-	(Jibiri ve ark., 2007)
Türkiye		34.32	-	1644.0	-	(Bolca ve ark., 2007)
Japonya	Lahana	-	-	-	0.012	(Shozugawa ve ark., 2016)
İran		58.0	-	-	-	(Asefi ve ark., 2005)
UNSCEAR'ın Referans Değerleri	Mısır	0.08	-	-	-	(UNSCEAR 2000)
	Patates	0.03	0.005	-	-	
	Fasulye	0.08	-	-	-	
	Lahana	0.05	0.015	-	-	

SONUÇ

Bu çalışmada Artvin yöresinde yetişen bazı tarım ürünlerinde (mısır, patates, fasulye ve lahana) doğal ve yapay radyoaktivite seviyeleri belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda özetlemiştir.

- Artvin il genelindeki bazı besin maddelerinde (mısır, patates, fasulye ve lahana) doğal ve yapay radyoaktivite seviyelerini belirlemek için il genelinde 24 istasyondan toplam 78 adet numune toplanmış ve HPGe (High Purity Germanium) detektörü yardımıyla besin maddelerinde ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs radyoizotop ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda; Artvin il geneli için ortalama ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs radyoizotop değerleri sırasıyla mısır için; 9.5, 12.7, 279.0, 23.5 Bq/kg, patates için; 11.7, 12.9, 307.9, 32.5 Bq/kg, fasulye için; 10.7, 16.3, 392.5, 41.1 Bq/kg ve lahana için; 25.9, 36.3, 486.5, 15.4 Bq/kg olarak bulunmuştur.

- Elde edilen veriler yardımıyla Artvin ilinde yetişen mısır, patates, fasulye ve lahana ürünlerinde her bir radyonüklid için radyoaktiflik haritası çizilmiştir. Bu şekilde çalışma alanında çalışılan tarım ürünleri için radyolojik dağılım durumu tespit edilmiştir.

- Elde edilen sonuçlar dünya genelinde yapılan bazı benzer çalışmalar ve UNSCEAR'ın belirlediği sınır değerleri ile karşılaştırılarak, çalışma alanının radyoaktivite seviyelerinin bir değerlendirilmesi yapılmış ve genellikle diğer çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Sonuç olarak; farklı nedenlere bağlı olarak radyoaktivite seviyeleri değişebildiğinden, bu tarz çalışmalar periyodik aralıklarla yapılmalı ve değişimler gözlenerek olası sağlık riskleri tespit edilmelidir. Ayrıca elde edilen bulgular bölge insanı ile paylaşılmalı ve insanlar potansiyel risklerden haberdar edilmelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Artvin Çoruh Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (AÇÜBAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen proje (Proje No: 2016.F40.02.06) kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca radyolojik ölçümler, Artvin Çoruh Üniversitesi ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) arasında imzalanmış iş birliği protokolü kapsamında Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde (ÇNAEM) yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- Asefi M, Fathivand AA, Amidi A, Najafi A ,2005. Determination of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra concentrations in foodstuffs consumed by inhabitants of Tehran city of Iran. *Iran J Radiat Res* 3:149–151
- Awudu AR, Faanu A, Darko EO, et al ,2012. Preliminary studies on ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁸Th and ⁴⁰K concentrations in foodstuffs consumed by inhabitants of Accra metropolitan area, Ghana. *J Radioanal Nucl Chem* 291:635–641. doi: 10.1007/s10967-011-1444-9
- Badran HM, Sharshar T, Elnimer T ,2003. Levels of ¹³⁷Cs and ⁴⁰K in edible parts of some vegetables consumed in Egypt. *J Environ Radioact* 67:181–190. doi: 10.1016/S0265-931X(02)00178-9
- Barrett B, Stiles M, Patterson J ,2012. Radiation risks: Critical analysis and commentary. *Prev Med (Baltim)* 54:280–282. doi: 10.1016/j.ypmed.2011.12.017
- Beresford NA, Fesenko S, Konoplev A, et al ,2016. Thirty years after the Chernobyl accident: What lessons have we learnt? *J Environ Radioact* 157:77–89. doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.02.003
- Bolca M, Saç MM, Çokuysal B, et al ,2007. Radioactivity in soils and various foodstuffs from the Gediz River Basin of Turkey. *42:263–270*. doi: 10.1016/j.radmeas.2006.12.001
- Ciuffo LEC, Belli M, Pasquale A, et al ,2002. Cs-137 and K-40 soil-to-plant relationship in a seminatural grassland of the Giulia Alps, Italy. *Sci Total Environ* 295:69–80
- Degerlier M, Karahan G, Ozger G ,2008. Radioactivity concentrations and dose assessment for soil samples around Adana, Turkey. *J Environ Radioact* 99:1018–25. doi: 10.1016/j.jenvrad.2007.12.015
- Desideri D, Meli MA, Roselli C ,2010. Natural and artificial radioactivity determination of some medicinal plants. *J Environ Radioact* 101:751–6. doi: 10.1016/j.jenvrad.2010.04.018
- Durrance EM ,1986. Radioactivity in geology: principles and applications. John Wiley and Sons Inc, New York, NY (USA)
- Hosseini T, Fathivand AA, Abbasiziar F, et al ,2006. Assessment of annual effective dose from ²³⁸U and ²²⁶Ra due to consumption of foodstuffs by inhabitants of Tehran city, Iran. *Radiat Prot Dosimetry* 121:330–332. doi: 10.1093/rpd/ncl030
- Izrael Y ,2002. Radioactive fallout after Nuclear explosions and accidents
- Jibiri NN, Farai IP, Alausa SK ,2007. Estimation of annual effective dose due to natural radioactive elements in ingestion of foodstuffs in tin mining area of Jos-Plateau, Nigeria. *J Environ Radioact* 94:31–40. doi: 10.1016/j.jenvrad.2006.12.011
- Kobyay Y ,2009. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Doğal Kaynak ve Maden Sularında Radyoaktivite Tayini. KTÜ
- Kobyay Y, Taşkın H, Yeşilkanat CM, et al ,2015. Radioactivity Survey and Risk Assessment Study for Drinking Water in the Artvin Province , Turkey. *Water Air Soil Pollut* 226:49. doi: 10.1007/s11270-015-2344-3
- L'Annunziata MF ,2007. Radioactivity Introduction and History, 1. Edition. Elsevier, Oxford
- Lettner H, Hubmer a, Bossew P, Strebl F ,2007. ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr transfer to milk in Austrian alpine agriculture. *J Environ Radioact* 98:69–84. doi: 10.1016/j.jenvrad.2006.09.011
- MTA ,2002. 1:500 000–scale map of Turkey. General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), Ankara, Turkey
- Shozugawa K, Saito T, Hori M, Matsuo M ,2016. High-sensitivity determination of radioactive cesium in Japanese foodstuffs: 3 years after the Fukushima accident. *J Radioanal Nucl Chem* 307:2117–2122. doi: 10.1007/s10967-015-4407-8

- Taskin H, Karavus M, Ay P, et al ,2009. Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kizilirmaci, Turkey. *J Environ Radioact* 100:49–53. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.10.012
- Tuo F, Zhang Q, Zhou Q, et al ,2016. Measurement of ^{238}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{40}K and ^{137}Cs in foodstuffs samples collected from coastal areas of China. *Appl Radiat Isot* 111:40–44. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.02.013
- UNSCEAR ,2000. Source and effects of ionizing radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly with Annex B. United Nations, New York
- Ustaomer T, Robertson a. HF ,2010. Late Palaeozoic-Early Cenozoic tectonic development of the Eastern Pontides (Artvin area), Turkey: stages of closure of Tethys along the southern margin of Eurasia. *Geol Soc London, Spec Publ* 340:281–327. doi: 10.1144/SP340.13
- Venturini L, Sordi GA ,1999. Radioactivity in and committed effective dose from some Brazilian foodstuffs. *Health Phys* 76:311–3
- Yeşilkanat CM ,2016. Jeostatistik analiz, yapay sinir ağları ve bulanık mantık yaklaşımları kullanarak çevresel radyoaktivitenin aradeğerleme modellemesi ve haritalandırılması. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Yeşilkanat CM, Kobya Y, Taşkin H, Çevik U ,2015. Dose rate estimates and spatial interpolation maps of outdoor gamma dose rate with geostatistical methods; A case study from Artvin, Turkey. *J Environ Radioact* 150:132–144. doi: 10.1016/j.jenvrad.2015.08.011
- Yuksekk , Ölmez Z ,2002. A general assessment of climate, oil structure, forest areas, growing stock and some forestry applications of Artvin region. *J Artvin For Fac Kafkas Univ* 3:50–62

Hasat Sonrası İşlemlerin Palaz Fındık Çeşidinin Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Ali TURAN^{1*}, Ali İSLAM²

ÖZET: Bu çalışma 2014–2016 yılları arasında beton harman (BH), çimen harman (ÇH) ve suni kurutma (SK) ortamlarının 18 ay boyunca 20–25°C ve %70–90 nisbi nem koşullarında muhafaza edilen Palaz fındık çeşidinin yağ asitleri kompozisyonu ve yağ oksidasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Çalışma sonucunda Palaz fındık çeşidinde miristik (C14:0), palmitik (C16:0), palmitoleik (C16:1), margarik (C17:0), heptadesenoik (C17:1), stearik (C18:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşidik (C20:0), eikosenoik (C20:1), behenik (C22:0) ve nervonik asit (C24:0) olmak üzere toplam 13 yağ asidi tespit edilmiştir. Beklendiği gibi tekli doymamış yağ asitleri ana grubu oluşturmuş (%83.02) ve bunu çoklu doymamış (%11.47) ve doymuş yağ asitleri (%6.91) izlemiştir. Suni kurutma ortamında daha düşük peroksit ve iyot değeri, daha yüksek oleik/linoleik asit değeri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Depolama, fındık, kurutma, oksidasyon, yağ asitleri kompozisyonu

Effect of Post-Harvest Processing on Chemical Properties of Palaz (cv) Hazelnut

ABSTRACT: This study aimed to determine the fatty acid composition and oil oxidation of hazelnuts dried with drying methods (drying machine, concrete and grass ground; DM, CG and GG, respectively) during 18 months of storage (2014–2016) at 20–25°C and 70–90% relative humidity. Palaz cultivar identified a total 13 fatty acids such as myristic (C14:0), palmitic (C16:0), palmitoleic (C16:1), margaric (C17:0), heptadecenoic (C17:1), stearic (C18:0), oleic (C18:1), linoleic (C18:2), linolenic (C18:3), arachidic acid (C20:0), eicosenoic (C20:1), behenic (C22:0), and nervonic acid (C24:0). As expected, monounsaturated fatty acid was the main fatty acid group (83.02%) followed by polyunsaturated (11.47%) and saturated fatty acids (6.91%). The lowest peroxide and iodine value, and the highest oleic/linoleic acidity ratio were found in DM.

Keywords: Storage, hazelnut, drying, oxidation, fatty acids composition

¹ Ali TURAN (Orcid ID: 0000-0002-2961-6605), Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Fındık Ekspertiği Programı, Giresun, Türkiye

² Ali İSLAM (Orcid ID: 0000-0002-2165-7111), Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ordu, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali TURAN, e-mail: ali.turan@giresun.edu.tr; alituran61@gmail.com

Bu çalışma Ali TURAN'ın doktora tezinden üretilmiştir.

Geliş tarihi / Received: 23.02.2019

Kabul tarihi/Accepted: 10.05.2019

GİRİŞ

Sert kabuklu meyveler arasında fındık besin içeriği bakımından ilk sırada yer almaktadır ve içerdiği bir çok besin öğeleri ile sağlıklı beslenmede büyük önem taşımaktadır. %10–24 arasında protein içeren fındıktan 100 g iç fındık ile günlük protein ihtiyacının %22'si karşılanmaktadır. Fındıklar %50–65 arasında yağ içermekte ve yağ asidi olarak en fazla oleik asit bulunmakta ve bunu linoleik, palmitik, stearik ve linolenik yağ asidi izlemektedir. Oleic asit kandaki kolesterol düzeyini azaltıcı, linoleik asit ise damar içi sertleşmeyi azaltıcı etkiye sahiptir. Ayrıca fındıktaki linoleik ve linolenik asitlerin kandaki lipit ve gliserid düzeyi ile hipertansiyonu düşürücü etki yaptığı bilinmektedir (Köksal, 2018). Kültürel uygulamalarda yapılan eksilik ve/veya hataların fındığın bu besin özelliklerinde önemli değişkenliklere neden olduğu bilinmektedir (Turan, 2018a). Fındığın yağ asitleri kompozisyonunu etkileyen kültürel uygulamaların başında ise hatalı hasat ve/veya hasat sonrası işlemleri gelmekte (Kalkışım ve ark., 2016) ve bu yüzden de fındığın raf ömrünü kısaltmaktadır (Turan, 2018b).

Türkiye’de genellikle fındık hasadı Ağustos başında başlamakta çeşit, rakım ve iklime bağlı olarak ~6–8 hafta kadar sürmektedir. Hasat, hasat sonrası işlemleri ve kurutma sırasında hava koşulları göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü genellikle geleneksel olarak yürütülen kurutma işlemlerini yağmur engellemekte ve kalite kaybına neden olmaktadır (Turan, 2018a). Tarımsal ürünlerin muhafaza yöntemlerinden en eskisi kurutmadır (Turan ve Karaosmanoğlu, 2019) ve hasat sonrasında muhafaza süresince meyve kalitesinin korunmasında hayati rol oynamaktadır (Wang ve ark., 2018; Turan ve İslam, 2018a). Ancak Türkiye’de fındıkta kurutma işlemi geleneksel olarak beton ve/veya çimen harmanda gerçekleştirilmektedir (Turan ve İslam, 2016). Bu nedenle de hasat sonrasında modern

tekniklerin kullanılmaması bir yandan meyve kalitesini azaltırken diğer yandan hasat sonrası kayıpların artmasına neden olmaktadır (Turan ve İslam, 2018b).

Geleneksel yöntemlerle fındık kurutmak için yağsız ve güneşli günlere ihtiyaç duyulmaktadır (Turan, 2018b). Ancak hasat sezonunda özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde güneşli gün sayısının çok az olmasından dolayı kurutma süreci uzamaktadır. Bunun yanında uzun süre güneş ışığı ve sıcaklığa maruz kalan fındıklar serbest yağ asidi salmakta ve bu da yağ oksidasyonuna neden olmaktadır (Rabadan ve ark., 2018; Turan 2018a–b). Bu nedenle fındığın bozulmadan kısa sürede kurutulması büyük önem taşımaktadır. Fındıkta suni ve geleneksel kurutma yöntemlerinin hasat sonrasında meyve kalitesi üzerine etkileri konusunda bilgi çok sınırlıdır (Turan, 2019). Bu çalışma, farklı kurutma yöntemlerinin muhafaza süresince Palaz fındık çeşidinde yağ asitleri ve yağ oksidasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Çalışma sonucunda elde edilen verilerin pratiğe aktarılması çiftçiye, fındık sektörüne, ülke ekonomisine ve literature önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

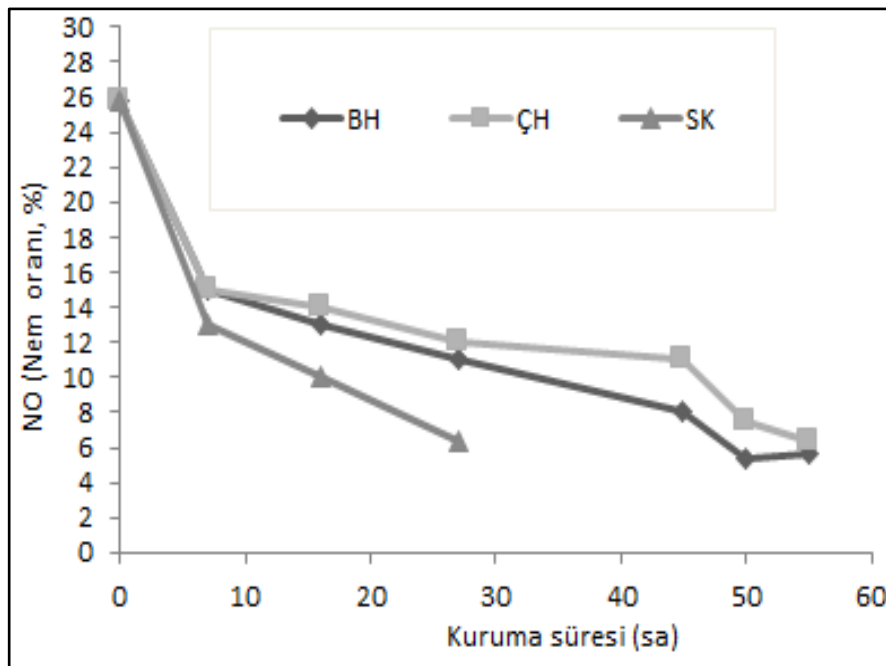
Palaz fındık çeşidi Ordu İli Altınordu İlçesi Cumhuriyet Mahallesinde tek bir bahçeden alınmıştır (40°58'21.72" K, 37°58'48.14" D, 110 m). Örnek alınan bahçelerdeki dal sayısı ~4–6 dal/ocak, ocak arası mesafe ~2.5–3 m, dekara ocak sayısı ~55–60 bitki/da ve bahçe ~30–35 yaşındaki bitkilerden oluşmaktadır. Genellikle yılda iki defa dip sürgünü temizliği yapıldığı gözlenmiş, yaşlı dallar geleneksel yöntemlerle seyreltilmiş ancak bahçede gençleştirme tamamen yapılamamıştır. Gübreleme genelde Mart ayının ortasında ~1 kg/ocak olacak şekilde serpmeye uygulanmaktadır (CAN, %26 N). Zararlılardan sadece fındık kurduna (*Curculio nucum* L.) karşı genelde Mayıs ayının başında

mücadele yapılmaktadır (%50 methiocarp wp, 100 g/da). Ancak yoğun zararı olduğu gözlenen dalkıran zararlısı (*Xyloborus dispar* F.) ve külleme hastalığına [*Phyllactinia guttata* (Wallr.; Fr.) Lev] karşı mücadele yapılmadığı gözlenmiştir. Yıllık ortalama verim ise ~80–90 kg/da arasında değişkenlik göstermektedir.

Kurutma Yöntemleri

Hasat işlemi 05–08 Ağustos 2014 tarihleri arasında ~%25 nem değerinde yerden hasat şeklinde gerçekleştirilmiştir (Turan ve İslam, 2016). 09–11 Ağustos 2014 tarihleri arasında üç gün soldurulmuş (Nem değeri %15.29), soldurmanın son gününde patoz yardımıyla zuruflarından ayıklanmış ve aynı gün kurutma işlemine üç gruba ayrılarak başlamıştır. Grup I; çotanaklarından ayrılmış fındıklar otu motorla biçilmiş (Oleo–Mac 440 T, Italy) çimen harmana (ÇH; 4x3 m boyut, ~30 kg) getirilmiş ve yere serilen branda üzerine (TS 4739, TS 1534–2; EN ISO 2286–2, Kale Tente, İstanbul, Turkey) 5 cm kalınlığında serilmiş ve güneş altında günde en az 3 defa (sabah, öğle ve akşam) karıştırılmıştır. Grup II; fındıklar doğrudan beton harmana (BH; 5x5 m boyut, ~30 kg) serilmiş (TS EN 12390 Gümüşteş Çimento, Giresun, Türkiye) ve güneş

altında iklime bağlı olarak günde en az 3 defa karıştırılmıştır. ÇH ve BH metotlarında örnekler ortam şartlarında kurutulmuştur (ortalama rüzgar hızı, ortam sıcaklığı ve nemi ve güneşlenme süresi; 1.4 sa/km, 25.6°C ve 5.24 sa, sırasıyla). ÇH ve BH metotlarında kurutma işlemi her gün saat 08:00–20:00 arasında devam etmiş ve 20:00'dan sonra fındıkların nem almaması için üzeri naylon örtü (Metroplast, İstanbul, Türkiye) ile örtülmüştür (Yaygın uygulama). Grup III; fındıklar kurutma makinesi (KM) içerisine elevatör yardımıyla yerleştirilmiş (~1000 kg) ve kurutma işlemi 45°C'de (yaygın kullanım) (FACMA ES 3000, 2013, İtalya) gerçekleştirilmiştir (~30 kg tesadüfen seçilmiş; Turan ve İslam, 2018b; Turan, 2018a, Turan, 2019). Kurutma süreci beton ve çimen harmanda 55 sa, kurutma makinesinde ise 27 sa sürmüştür. Kuruma süresi ve nem değerleri ile ilgili detaylar Şekil 1'de verilmiştir. Kurutulmuş fındıklar 10 kg jüt çuvallarda, palet üzerinde adi depo şartlarında (20–25°C ve %70–90 nisbi nem) 18 ay depolanmış ve depolama süresince her üç ayda bir alınan örneklerde analizler yapılmıştır. Çalışma toplam 90 kg fındık ile yürütülmüştür.



Şekil 1. Farklı kurutma ortamlarında nem değerlerinin değişimi ve kuruma süreleri

Yağ Asitleri Kompozisyonu

Fındık yağı Ceselsan soğuk pres yağ ekstraksiyon sistemi ile (AISI3004, Ceselsan, Giresun, Türkiye) elde edilmiştir (Basınç kuvveti: 10000 kgf, basınç: 34.7 MPa, sıcaklık: -5°C ~+45 °C and kapasite; 250 g iç fındık; Turan, 2018a). Yağ asidi metil esterlerinin elde edilmesinde (Ficarra ve ark., 2010) yağdan 0.5 g erlenmayere tartılmış ve üzerine 4 ml izo-oktan ve 2 ml metanollü KOH çözeltisi ilave edildikten sonra 30 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra ağzı kapalı olarak karanlıkta 6 dk bekletilmiş ve süre sonunda 2 damla %1'lik metil oranj indikatöründen damlatıldıktan sonra, pembe renk oluşuncaya kadar 1 M HCl çözeltisi titre edilmiştir. İçerik 15 dk dinlendirildikten sonra üstte biriken renksiz tabaka cam viallere alınarak GC'de analize alınmıştır. Yağ asitlerinin bileşimi alev iyonizasyon dedektörlü ve TR-CN100 kolonlu (60 m x 0.25 mm I.D., 0.20 µm; Shimadzu GC-2010, Japonya) gaz kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Enjektör sıcaklığı 250°C ve dedektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır. Enjekte edilen örnek miktarı 1.0 µl olup, taşıyıcı gaz olarak 200 kPa basınçtaki helyum kullanılmıştır. Enjeksiyon uygulaması 1:100 oranında gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 90°C'de 7 dk tutulmuş ve daha sonra 5°C/dk olacak şekilde 240°C'ye çıkarılmıştır. Son olarak 240°C'de de 15 dk tutulmuştur. Yağ asitleri, standart 37 bileşenden oluşan FAME karışımının (Supelco 37 Component FAME Mixture, Cat. No. 18919-1AMP, Bellefonte PA, USA) gelme zamanlarına bağlı olarak karşılaştırılmalarıyla tanımlanmıştır (Turan, 2018a; Turan, 2019; Karaosmanoğlu ve Üstün, 2019).

Oksidasyon Parametreleri

Serbest yağ asitliği AOAC method (AOAC, 1990a)'a, peroksit değeri AOAC (1990b) (Metrohm, Dosimat 799, İsviçre) ve ransimat değeri, rancimat 743 cihazı (Metrohm, İsviçre; Velasco ve ark., 2004) ile yapılmıştır. İyot değeri ise yağ asitleri yüzdesi ile

[(palmitoleik asit × 1.901) + (oleik asit × 0.899) + (linoleik asit×1.814)+(linolenik asit×2.737)] formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Turan, 2018a; Turan, 2019).

İstatistiksel Analizler

Deneme üç tekerrürlü olarak tesadüf blokları deneme desenine göre yürütülmüştür. Tanımlayıcı istatistikler SPSS v. 22.0'e göre (Armok, New York: IBM Corp.), istatistik testler ise SAS-JAMP v. 10.0 kullanılarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yağ Asitleri Kompozisyonu

Palaz fındık çeşidinde toplam 13 yağ asidi tespit edilmiş ve kurutma yöntemlerinin yağ asitleri kompozisyonu üzerine etkisi miristik (C14:0) ve eikosenoik (C20:1) yağ asitleri haricinde önemli bulunmuş ve detaylar Tablo 1'de verilmiştir.

Ayrıca kaproik (C6:0), kaprilik (C8:0), kaprik (C10:0), laurik (C12:9), eikosadienoik (C20:2), erusik (C22:1), dokosadienoik (C22:2), lignoserik (C24:0) yağ asitleri olmak üzere toplam sekiz yağ asidi tespit edilememiştir (<%0.001). Ana grup olarak kabul edilen yağ asitleri toplam yağ asitlerinin ~%99.47, minör grup ise ~%0.53'lük kısmını oluşturmuştur (Tablo 1). Benzer sonuçlar Alaşalvar ve ark. (2010), Turan (2018a) ve Turan (2019) tarafından da bildirilmiştir. Ancak çeşit, ekoloji, gübreleme, rakım, hasat zamanı, olgunluk ve topoğrafya gibi pek çok faktörün yağ asitleri kompozisyonunu etkilediği bilinmektedir (Amaral ve ark., 2006; Alaşalvar ve ark., 2010; Turan, 2018b; Turan, 2019). Bu faktörlerden belki de en önemlisi olan çeşit farklılığı zaman zaman göz ardı edilebilmektedir (Hashempour ve ark., 2010).

Tablo 2'de doymuş (DYA), tekli doymamış (TDY), çoklu doymamış (ÇDY) ve doymamış/doymuş (TDY+ÇDY/DYA) yağ asitleri detaylı bir şekilde verilmiş, kurutma ve muhafaza süresinin etkisi önemli bulunmuştur (P < 0.001). Beklendiği gibi TDY ana grubu

oluşturmuş (%83.02), onu ÇDY (%11.47) ve DYA (%6.91) izlemiştir. Özcan ve ark. (2018) Sivri fındık çeşidinde oleik asidin ana grubu oluşturduğunu (%90.84) onu linoleik ve palmitik asidin izlediğini belirtmiş ve pek çok çalışmada küçük farklılıklara rağmen paralellik olduğu görülmüştür (Turan, 2018b; Solak ve ark., 2018; Turan, 2019). Fakat Amaral ve ark. (2006) TDY asitlerinin ana grubu oluşturduğunu, DYA ve ÇDY asitlerinin eşdeğer olduğunu

bildirmişlerdir. Kurutma yöntemlerinin DYA üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($P < 0.001$), en yüksek değer BH (%6.91), en düşük değer ise ÇH (%6.10) ortamında kaydedilmiştir (Tablo 2). Çok sayıda çalışmada kurutma yöntemlerinin DYA üzerine etkili olduğunu bildirilmiştir (Delgado ve ark., 2017; Turan, 2018a–b; Özcan ve ark., 2018; Turan, 2019).

Tablo 1. Kurutma yöntemlerinin fındığın 18 ay muhafaza süresince yağ asitleri kompozisyonu üzerine etkileri

Yağ asitleri (%)	M	MS (Ay)							Önemlilik		
		0	3	6	9	12	15	18	M	MS	MxMS
Miristik asit (C14:0)	BH	0.03±0.01de	0.04±0.01b-e	0.04±0.02b-e	0.05±0.01abc	0.04±0.00cde	0.04±0.00cde	0.04±0.01b-e	öd	**	**
	ÇH	0.03±0.01e	0.03±0.01e	0.04±0.01cde	0.05±0.00a-d	0.05±0.00a-d	0.05±0.01a-d	0.06±0.01ab			
	SK	0.04±0.02a-d	0.05±0.02a-d	0.05±0.01abc	0.06±0.00a	0.05±0.01abc	0.04±0.01de	0.03±0.00e			
Palmitik asit (C16:0)	BH	4.79±0.03c	4.80±0.04c	4.91±0.35bc	4.95±0.01b	4.94±0.01bc	4.81±0.01bc	4.82±0.02bc	***	***	***
	ÇH	3.96±0.07g	3.92±0.03g	3.95±0.03g	3.96±0.02g	3.95±0.01g	5.24±0.02a	5.26±0.00a			
	SK	4.59±0.17d	4.43±0.02ef	4.33±0.11f	4.36±0.03ef	4.38±0.02ef	4.46±0.06def	4.51±0.02de			
Palmitoleik asit (C16:1)	BH	0.11±0.01a-d	0.11±0.02b-e	0.12±0.01ab	0.10±0.01b-f	0.11±0.01b-f	0.10±0.01d-h	0.09±0.01e-h	***	***	***
	ÇH	0.10±0.04b-f	0.08±0.02g-j	0.08±0.01hij	0.07±0.01ij	0.07±0.01j	0.13±0.01a	0.10±0.01b-f			
	SK	0.09±0.01e-h	0.09±0.01f-i	0.09±0.02e-h	0.08±0.00hij	0.08±0.01g-j	0.12±0.01abc	0.10±0.00c-g			
Margarik asit (C17:0)	BH	0.05±0.01abc	0.05±0.01abc	0.06±0.01ab	0.05±0.00bcd	0.06±0.01ab	0.06±0.01ab	0.06±0.00ab	***	***	***
	ÇH	0.03±0.01ef	0.02±0.01f	0.02±0.01f	0.04±0.00de	0.04±0.01cd	0.06±0.01a	0.06±0.00ab			
	SK	0.04±0.01de	0.05±0.00bcd	0.05±0.01bcd	0.05±0.01abc	0.06±0.01ab	0.06±0.01ab	0.06±0.01ab			
Heptadesenoik asit (C17:1)	BH	0.05±0.01bcd	0.06±0.01bc	0.06±0.01b	0.06±0.00b	0.06±0.01bcd	0.08±0.01a	0.07±0.01a	***	***	*
	ÇH	0.04±0.00e	0.04±0.01de	0.05±0.01cde	0.05±0.01b-e	0.06±0.00b	0.05±0.00b-e	0.06±0.01bc			
	SK	0.05±0.01bcd	0.04±0.01de	0.05±0.01b-e	0.05±0.01bcd	0.05±0.00b-e	0.06±0.01b-c	0.05±0.01bcd			
Stearik asit (C18:0)	BH	1.90±0.02cde	1.86±0.01de	1.85±0.04e	1.86±0.01de	1.92±0.03cd	2.24±0.01b	2.27±0.01b	***	***	***
	ÇH	1.94±0.02c	1.91±0.02cde	1.92±0.02cd	1.92±0.02cd	1.94±0.01c	2.55±0.00a	2.56±0.03a			
	SK	1.71±0.03fg	1.67±0.15g	1.73±0.09fg	1.76±0.04f	1.73±0.03fg	2.24±0.03b	2.24±0.01b			
Oleik asit (C18:1)	BH	81.37±0.23de	81.50±0.04d	81.26±0.23ef	81.09±0.04fg	81.04±0.03g	83.67±0.02b	83.65±0.01b	***	***	***
	ÇH	82.77±0.11c	82.86±0.11c	82.81±0.08c	82.79±0.02c	82.75±0.02c	83.72±0.00ab	83.70±0.01ab			
	SK	82.79±0.22c	82.73±0.26c	82.84±0.20c	82.70±0.02c	82.70±0.02c	83.88±0.03a	83.89±0.01a			
Linoleik asit (C18:2)	BH	11.37±0.22ab	11.28±0.03b	11.41±0.16ab	11.50±0.01a	11.51±0.03a	8.68±0.01h	8.70±0.03h	***	***	***
	ÇH	10.79±0.13cd	10.82±0.12c	10.77±0.07cd	10.75±0.01cde	10.78±0.01cd	7.79±0.03i	7.79±0.02i			
	SK	10.38±0.22f	10.66±0.07def	10.55±0.13f	10.61±0.01ef	10.61±0.01ef	8.81±0.07h	8.77±0.02h			
Linolenik asit (C18:3)	BH	0.10±0.01b-e	0.10±0.00cde	0.11±0.01abc	0.12±0.00a	0.11±0.01ab	0.10±0.01def	0.09±0.01ef	**	***	*
	ÇH	0.11±0.01ab	0.10±0.01b-e	0.12±0.01a	0.11±0.01ab	0.10±0.00cde	0.11±0.01bcd	0.09±0.01ef			
	SK	0.10±0.01b-e	0.10±0.00cde	0.10±0.01b-e	0.10±0.01b-e	0.11±0.01bcd	0.09±0.01ef	0.09±0.01f			
Araşidik asit (C20:0)	BH	0.08±0.00	0.08±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.08±0.01	0.09±0.01	0.09±0.01	***	***	öd
	ÇH	0.07±0.01	0.07±0.01	0.08±0.01	0.08±0.00	0.08±0.01	0.11±0.01	0.10±0.01			
	SK	0.06±0.01	0.06±0.00	0.06±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.09±0.01	0.09±0.01			
Eikosenoik asit (C20:1)	BH	0.05±0.00	0.05±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	öd	öd	öd
	ÇH	0.05±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01			
	SK	0.06±0.01	0.05±0.01±	0.06±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01			
Behenik asit (C22:0)	BH	0.05±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.00	***	öd	öd
	ÇH	0.04±0.01	0.05±0.01	0.07±0.01	0.06±0.01	0.07±0.01	0.06±0.01	0.06±0.00			
	SK	0.04±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01			
Nervonik asit (C24:1)	BH	0.02±0.01	0.02±0.00	0.03±0.00	0.04±0.01	0.04±0.00	0.04±0.01	0.04±0.00	**	***	öd
	ÇH	0.03±0.02	0.03±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.05±0.00	0.05±0.01	0.06±0.01			
	SK	0.02±0.01	0.02±0.01	0.04±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01			

M: Metot, MS: Muhafaza süresi, BH: Beton harman, ÇH: Çimen harman, ve SK: Suni kurutma. Ortalama ± SD şeklinde ifade edilmiştir.

Kurutma yöntemleri ve muhafaza süreleri arasındaki farklılıklar farklı harflerle gösterilmiştir.

Önem seviyeleri; *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ***: $P < 0.001$ ve öd: önemli değil

Tablo 2. Kurutma yöntemlerinin 18 ay muhafaza süresince fındığın toplam yağ asitleri üzerine etkileri

Ö	M	MS (Ay)							Önemlilik		
		0	3	6	9	12	15	18	M	MS	MxMS
Doymuş yağ asitleri (%)	BH	6.91±0.04de	6.88±0.04e	6.96±0.31cde	7.04±0.03cd	7.08±0.03c	7.29±0.02b	7.33±0.04b	***	***	***
	ÇH	6.10±0.08i	6.01±0.03i	6.07±0.04i	6.11±0.02hi	6.13±0.01hi	8.07±0.03a	8.10±0.02a			
	SK	6.49±0.16fg	6.30±0.19g	6.27±0.09gh	6.35±0.01fg	6.34±0.02fg	6.93±0.04cde	6.98±0.01cde			
Tekli doymamış yağ asitleri (%)	BH	81.52±0.23ef	81.74±0.06e	81.52±0.24ef	81.34±0.04f	81.30±0.02f	83.93±0.01ab	83.90±0.02b	***	***	***
	ÇH	83.02±0.09cd	83.25±0.41c	83.03±0.08cd	83.02±0.01cd	82.99±0.02d	84.04±0.02ab	84.02±0.01ab			
	SK	83.02±0.21cd	82.94±0.25d	83.08±0.21cd	82.93±0.02d	82.94±0.02d	84.16±0.04a	84.17±0.02a			
Çoklu doymamış yağ asitleri (%)	BH	11.47±0.22a	11.38±0.03b	11.52±0.16ab	11.62±0.01a	11.62±0.03a	8.78±0.01h	8.79±0.04h	***	***	***
	ÇH	10.91±0.12cd	10.92±0.12c	10.89±0.08cd	10.86±0.01cde	10.88±0.01cd	7.89±0.03i	7.88±0.02i			
	SK	10.49±0.22f	10.76±0.07def	10.65±0.13f	10.72±0.01ef	10.72±0.01ef	8.90±0.08h	8.86±0.03h			
Tekli doymamış + Çoklu doymamış/Doymuş yağ asitleri	BH	13.54±0.07e	13.54±0.08e	13.39±0.65ef	13.21±0.05ef	13.12±0.06f	12.72±0.03g	12.65±0.08g	***	***	***
	ÇH	15.43±0.21ab	15.47±0.07ab	15.47±0.11ab	15.36±0.04ab	15.31±0.03b	11.39±0.04h	11.35±0.03h			
	SK	14.41±0.38cd	14.87±0.47c	14.96±0.23c	14.75±0.02cd	14.77±0.05c	13.42±0.08ef	13.33±0.02ef			

Ö: Özellik, M: Metot, MS: Muhafaza süresi, BH: Beton harman, ÇH: Çimen harman, ve SK: Suni kurutma. Ortalama ± SD şeklinde ifade edilmiştir.

Kurutma yöntemleri ve muhafaza süreleri arasındaki farklılıklar farklı harflerle gösterilmiştir.

Önem seviyeleri; *: P < 0.05, **: P < 0.01, ***: P < 0.001 ve öd: önemli değil

Muhafaza süresince bazı dönemlerde küçük dalgalanmalar olmakla birlikte başka çalışmalarda olduğu gibi (Turan, 2018a; Turan, 2019) DYA değeri artış göstermiştir. Ancak Belviso ve ark. (2017) muhafaza süresince çeşitlerin farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Örneğin, DYA oranı muhafaza süresince İtalyan çeşitlerinden olan Tonda Gentile Trilobata (TGT) azalış göstermiş (%9.73–9.32), ancak Ordu fındıklarında ise artış (%7.37–7.61) göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlardan fındık çeşitlerinin muhafaza süresince DYA değeri bakımından farklılıklar gösterdiği söylenebilir.

ÇH ve SK ortamlarında en yüksek TDY değeri (%83.02) tespit edilirken en düşük değer ise BH ortamında (%81.52) bulunmuş ve diğer ortamlardan kurutma yöntemleri bakımından farklılık göstermiştir (Tablo 2; P < 0.001). Kurutma yöntemlerinin TDY değerini etkilediğini bildiren çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Delgado ve ark., 2016; Turan, 2018a–b; Turan, 2019). Ancak bu çalışmalarda kurutma yöntemlerine göre farklılık olduğu gözlenmiştir. Örneğin, Turan (2018b) en yüksek TDY değerinin SK (%84.80), orta düzeyinin BH (%84.48), en düşük değer ÇH (%84.12) ortamında olduğunu ve Turan (2018a) en yüksek

değerin BH (%85.03), orta düzeyin ÇH (%84.88) ve en düşük değer SK (%84.38) ortamında olduğunu bildirmiştir. Muhafaza süresince ise önceki çalışmaların aksine (Delgado ve ark., 2017; Belviso ve ark., 2017; Turan, 2018a–b; Turan, 2019) TDY bazı dönemlerde farklılık göstermekle birlikte artış göstermiştir. Tespit edilen bu farklılıklar Delgado ve ark. (2016) ve Turan (2018b)'ye göre çeşit farkından, Özcan ve ark. (2018)'na göre ise ısıtma süreçlerinden kaynaklanmış olabilir.

Genel olarak linoleik ve linolenik yağ asitler ÇDY değerinin ana grubunu oluşturduğu bilinmektedir (Delgado ve ark., 2017; Juhami ve ark., 2018; Turan, 2018a–b; Turan, 2019). Bu yağ asitlerinin ise ~%99.01'ünü linoleik asit ve ~%0.10'ünü linolenik yağ asidi oluşturmuştur (Tablo 2). BH ortamında en yüksek ÇDY değeri tespit edilmişken (%11.47), en düşük değer ise SK (%10.49) ortamında kaydedilmiş ve yöntemler arasındaki farklılık önemli bulunmuştur (P < 0.001). Muhafaza süresince ise genelde azalma eğilimi görülmüş ve özellikle 12. aydan sonra büyük bir düşüş kaydedilmiştir (sırasıyla; BH, ÇH ve SK; %11.62–8.79, %10.88–7.88 ve %10.72–8.86). Çalışmamızın

aksine Turan (2018a) ve Turan (2019) güneşte kurutulan fındıklarda muhafaza süresince ÇDY değerinin artış, SK ortamlarında ise azalış gösterdiğini bildirmiştir.

TDY+ÇDY/DYA oranı genel olarak Tombul fındık çeşidinde diğer çeşitlere göre daha yüksek olduğu bilinmekte (Turan, 2018b) ve ayrıca Belviso ve ark. (2017)'na göre ise Türk fındık çeşitlerinde İtalyan çeşitlerine göre daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Çalışmamızda kurutma yöntemlerinin etkisi (Turan 2018a) ve Turan (2019)'a benzer şekilde istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($P<0.001$) ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Muhafaza süresince Ghirardello ve ark. (2013) ve Belviso ve ark. (2017)'de olduğu gibi azalma göstermiş ve bu azalma (sırasıyla; BH ve ÇH; %13.54–12.65 ve %15.43–11.35) güneşte kurutulan fındıklarda daha yüksek gerçekleşmiştir. Bu durum ise muhtemelen doymamış yağ asitlerinin peroksidasyonu ve daha sonra da kaybolması neticesinde gerçekleşmiştir (Turan, 2018a).

Yağ Oksidasyonu

Oleik ve linoleik yağ asitleri toplam yağ asitlerinin ~%94.00'lük kısmını oluşturmaktadır (Tablo 2) ve bu yüzden fındıklar oksidasyona karşı oldukça hassastırlar (Alaşalvar ve ark., 2010; Turan, 2018a). Ayrıca oleik ve linoleik asit oranı meyve kalitesini değerlendirmede önemli bir kriter olarak kullanılmakta ve bu oranın yüksek olması oksidasyona karşı dayanıklılık göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Belviso ve ark., 2017; Turan, 2018a). Bu yüzden çalışmamızda SK kurutma ortamı diğer ortamlara göre yağ oksidasyonuna karşı daha etkili olduğu söylenebilir. Çünkü en yüksek değer SK (%7.97) ve en düşük değer ise BH (%7.16) ortamında kaydedilmiş (Şekil 2A) ve yöntemler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.001$). Muhafaza süresince O/L değeri tüm ortamlarda artış göstererek bazı dönemlerde Belviso ve ark. (2017), Turan (2018a) ve Turan (2019) ile benzerlik, bazı dönemlerde ise

farklılık göstermiştir. Muhafaza süresince artış göstermesi ile Turan (2018a)'daki SK ortamındaki davranışa benzer şekilde artmış, ancak aynı çalışmadaki BH ve ÇH ortamları ile diğer çalışmalarda görülen azalmanın aksi yönde davranış göstererek farklılık arz etmiştir. Ayrıca O/L değerinin başka çalışmalarda çeşitlere göre farklılık gösterdiği görülmüştür (Amaral ve ark., 2006; Alaşalvar ve ark., 2010; Turan, 2018b). İyot değeri (İD) yağların doymamışlık seviyesinin bir ölçü birimi olarak bilinmekte (Turan, 2019) ve yüksek olması oksidasyona karşı hassasiyet olarak değerlendirilmektedir (Belviso ve ark., 2017; Turan, 2018a–b).

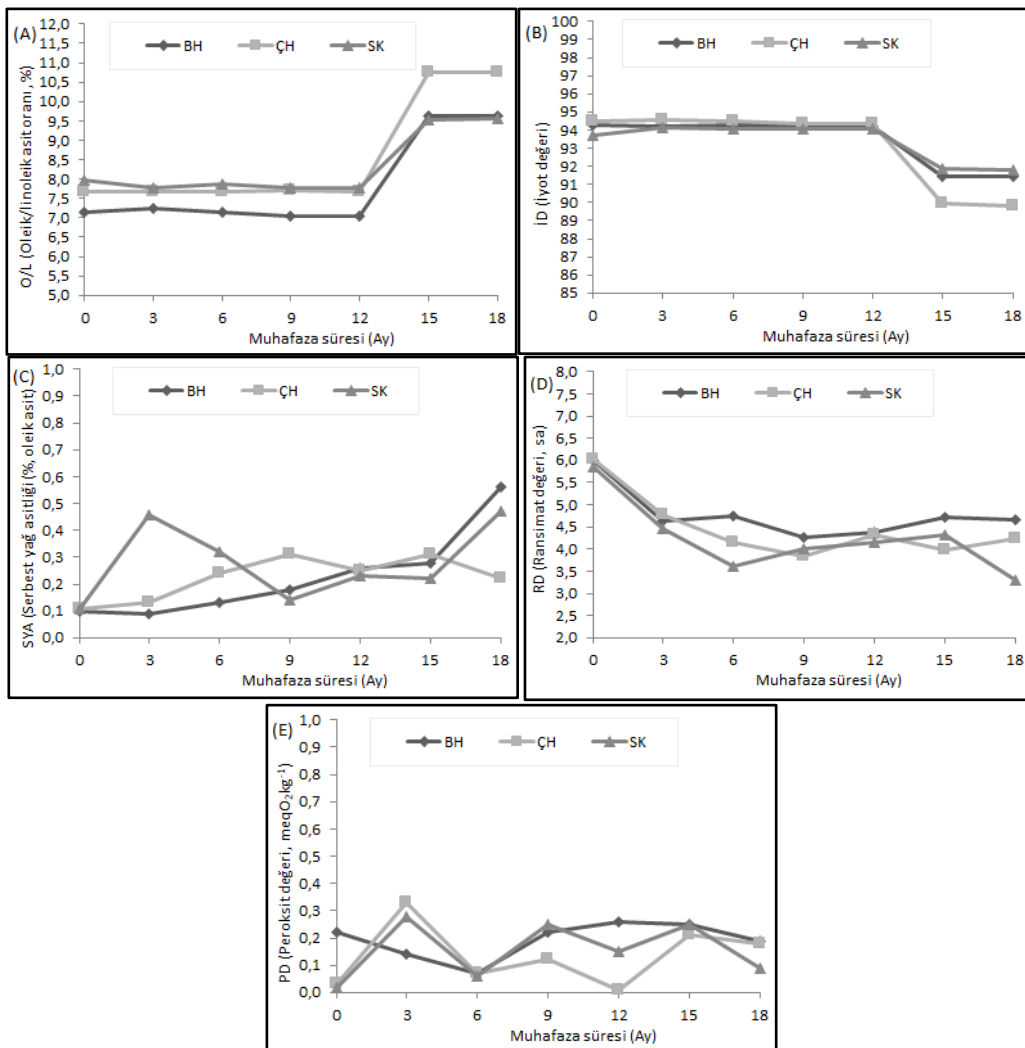
Çalışmamızda en düşük değer SK (93.72) ortamında kaydedilmesi nedeniyle oksidasyona karşı en etkili ortam olarak değerlendirilebilir (Şekil 2B). Turan (2018b) SK ortamında en düşük İD verisi ile bizim bulgularla benzerlik, Turan (2018a) ve Turan (2019) ise en yüksek İD ile farklılık göstermiştir. Muhafaza süresince ise İD Turan (2019)'da olduğu gibi azalma göstermiştir. Ancak Turan (2018a) ise İD'nin muhafaza süresince ortamlara göre farklılık gösterdiğini bildirmiştir. Örneğin, muhafaza süresince güneşte kurutulan fındıklarda azalma, SK ortamında artış olduğu görülmüştür. Bu özelliğin muhafaza süresince azalması yağ oksidasyonunun göstergesi olarak değerlendirildiği için (Turan, 2018a) özellikle 15. aydan sonra İD'de yaşanan hızlı azalma nedeniyle ortam şartlarında fındıkların bir yıldan daha uzun süreli muhafazasının çok dikkatli yürütülmesi gerektiği görülmüştür.

Serbest yağ asitliği (SYA) kalite kaybının ilk göstergesi olarak kabul edilmekte (Turan ve İslam, 2016; Turan, 2019; Turan ve Karaosmanoğlu, 2019) ve %1'in üzerine çıkması durumunda ise fındıklar bozulmuş olup satın alınmamaktadır. Kurutma yöntemleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuş, detaylı şekilde Şekil 2C'de verilmiş ve başka çalışmalarla paralellik göstermiştir (Tavakolipour ve ark., 2010; Venkitasamy ve

ark., 2017; Turan, 2018b). Ancak Kashaninejad ve ark. (2003) kurutma yöntemlerinin antep fıstıklarında SYA değeri üzerine etkisinin önemli olmadığını bildirmiştir. Çalışmamızda olduğu gibi muhafaza süresince genel olarak SYA değerinin yükseldiği bilinmektedir (Turan, 2019; Turan ve Karaosmanoğlu, 2019).

Kurutma yöntemleri ve muhafaza süresince ransimat değeri (RD) değişimi Şekil

2D’de verilmiştir. Kurutma yöntemlerinin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.001$) ve muhafaza süresince RD’nin azaldığı görülmüştür. Muhafaza süresi ve şartlarına bağlı olarak RD’nin azaldığı bilinmektedir (Turan ve İslam, 2016; Turan, 2019). Çalışmamızda elde edilen değerler önceki çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Turan ve İslam, 2018; Turan ve Karaosmanoğlu, 2019).



Şekil 2 Kurutma yöntemlerinin muhafaza süresince (20–25°C ve %70–90 bağıl nem) yağ oksidasyonu üzerine etkileri [oleik/linoleik asit (A), iyot değeri (B), serbest yağ asitliği (C), ransimat değeri (D) ve peroksit değeri (E)]. BH: beton harman, ÇH: çimen harman ve SK: suni kurutma. Ortalama±SD şeklinde ifade edilmiştir. Kurutma yöntemleri ve depolama süreleri arasındaki farklılıklar farklı harflerle gösterilmiştir. Önem seviyeleri; *, $P<0.05$; **, $P<0.01$; ***, $P<0.001$; ve “öd”, “önemli değil.”

Kurutma yöntemlerinin peroksit değeri (PD) üzerine etkisi önceki çalışmalarda olduğu gibi (Turan ve İslam, 2018a; Turan ve Karaosmanoğlu, 2019) önemli bulunmuş

($P<0.001$) ve en düşük değer SK ($0.02 \text{ meqO}_2\text{kg}^{-1}$) ortamında kaydedilmiştir (Şekil 2E). PD’nin muhafaza süresince bir maksimum değere ulaştıktan sonra düştüğü ve dalgalı bir seyir

gösterdiği bilinmektedir (Turan ve İslam, 2016; Turan ve İslam, 2018a). Bu durum, muhafaza sırasında PD'nin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Turan, 2019). Çalışmamızda muhafaza süresi boyunca önceki çalışmalara benzer şekilde dalgalanma göstermekle birlikte PD yükselmiştir. Ancak Ghirardello ve ark. (2013) ve Raisi ve ark. (2015) PD'nin muhafaza süresi boyunca dalgalanmadan sürekli artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Tespit edilen bu farklılıkların oluşmasında çok sayıda faktörün rol oynadığı bilinmektedir (Amaral ve ark., 2006; Alaşalvar ve ark., 2010; Turan 2018a). Ayrıca tek bir çeşit içindeki tek bir meyve veya tek bir çotanak içindeki bir fındığın heterojenliği, bitki dokusunda çeşitli tipteki termal, mekanik veya enzimatik işlemlere karşı daha hassas olması da bu farklılıkta etkili olabilmektedir (Turan, 2019).

SONUÇ

Bu çalışma Palaz fındık çeşidinde geleneksel ve suni kurutma yöntemlerinin fındığın yağ asitleri kompozisyonu ve yağ oksidasyonu üzerine etkileri konusunda yapılan ilk çalışmadır. Çalışma sonucunda kurutma yöntemleri ve depolamanın etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.001$). Muhafaza süresince DYA, TDY artış, ÇDY ve TDY+ÇDY/DYA oranı azalış göstermiştir. BH'da ÇH ortamına göre daha düşük O/L, SYA ve daha yüksek İD ve RD kaydedilmiştir. Ayrıca SK'da BH ve ÇH ortamlarına göre daha yüksek O/L, daha düşük İD ve PD tespit edilmiştir. Bu yüzden suni kurutma ortamı güneşte kurutma ortamlarına göre yağ oksidasyonuna karşı daha etkili bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (ODUBAP-TF1332), Altaş Yağ Sanayi (Ordu) ve Gürsoy Tarımsal Ürünler Gıda Sanayi A.Ş. (Ordu) tarafından desteklenmiştir. İstatistiksel

analizler için Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÖNER'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Alasalvar C, Pelvan E, Topal B, 2010. Effect of Roasting Oil and Fatty Acid Composition of Turkish Hazelnut Varieties (*Corylus avellana* L.). International Journal of Food Sciences and Nutrition, 61: 630–642.
- Amaral JS, Casal S, Citová I, Santos A, Seabra RM, Oliveira BPP, 2006. Characterization of Several Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Cultivars Based in Chemical, Fatty Acid and Sterol Composition. European Food Research and Technology, 222: 274–280.
- AOAC, 1990a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, 5th ed. American Oil Chemist Society, USA.
- AOAC, 1990b. Oils and Fats, 15th ed. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Washington DC USA pp: 485–518.
- Belviso S, Bell BD, Giacosa S, Bertolino M, Ghirardello D, Giordano M, Rolle L, Gerbi V, Zeppa G, 2017. Chemical, Mechanical and Sensory Monitoring of Hot Air and Infrared Roasted Hazelnuts (*Corylus avellana* L.) during Nine Months of Storage. Food Chemistry, 217: 398–408.
- Delgado T, Pereira JA, Ramalhosa E, Casal S, 2016. Effect of Hot Air Convective Drying on the Fatty Acid and Vitamin E Composition of Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) Slices. European Food Research and Technology, 242: 1299–1306.
- Delgado T, Pereira JA, Ramalhosa E, Casal S, 2017. Comparison of Different Drying Methods on the Chemical and Sensory Properties of Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) Slices. European Food Research and Technology, 243: 1957–1971.
- Ficarra A, Lo Fiego D, Minelli G, Antonelli A, 2010. Ultra Fast Analysis Of Subcutaneous Pork Fat. Food Chemistry, 121: 809–814.
- Ghirardello D, Contessa C, Valentini N, Zeppa G, Rolle R, Gerbi V, Botta R, 2013. Effect of Storage Condition on Chemical and Physical Characteristics of Hazelnut (*Corylus avellana* L.). Postharvest Biology and Technology, 81: 37–43.

- Hashempour A, Ghazvini RF, Bakhshi D, Sanam SA, 2010. Fatty Acids Composition And Pigments Changing Of Virgin Olive Oil (*Olea europea L.*) in Five Cultivars Grown in Iran. *Australian Journal of Crop Science*, 4: 258–263.
- Juhaimi FA, Özcan MM, Uslu N, Ghafoor K, 2018. The Effect of Drying Temperatures on Antioxidant Activity, Phenolic Compounds, Fatty Acid Composition and Tocopherol Contents in Citrus and Oils. *European Food Research and Technology*, 55: 190–197.
- Kalkışım Ö, Turan A, Okcu Z, Özdes D, 2016. Evaluation of the Effect of Different Harvest Time on the Fruit Quality of Foşa Nut. *Erwerbs-Obstbau*, 58:89–92.
- Karaosmanoğlu H, Üstün NŞ, 2019. Variations in Fatty Acid Composition And Oxidative Stability of Some Hazelnut (*Corylus avellana L.*) Varieties Stored by Traditional Method. *Grasas y Aceites*, 70 (1): e288.
- Kashaninejad M, Tabil LG, Mortazavi A, Safeordi A, 2003. Effect of Drying Methods on Quality of Pistachio Nuts. *Drying Technology*, 21: 821–838.
- Köksal Aİ, 2018. Turkish Hazelnut Cultivars. Hazelnut Promotion Group, Ankara, Turkey. 182p.
- Özcan MM, Juhaimi FA, Uslu N, 2018. The Effect of Treatment of Phenolic Compounds and Fatty Acid Composition of Brazilian Nut and Hazelnut. *Journal of Food Science and Technology*, 55(1): 376–380.
- Rabadan A, Alvarez-Orti M, Pardo JE, Alvarruiz A, 2018. Storage Stability and Composition Changes of Three Cold-Pressed Nut Oils Under Refrigeration and Room Temperature Conditions. *Food Chemistry*, 259: 31–35.
- Raisi M, Ghorbani M, Mahoonak AS, Kashaninejad M, 2015. Effect of Storage Atmosphere and Temperature on The Oxidative Stability of Almond Kernels During long-term Storage. *Journal of Stored Products Research*, 62: 16–21.
- Solak R, Turan S, Kurhan S, Erge HS, Karabulut İ, 2018. Thermal Oxidation Kinetics of Refined Hazelnut Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95: 497–508.
- Tavakolipour H, 2015. Postharvest operations of pistachio nuts. *Journal of Food Science and Technology*, 52: 1124–1130.
- Turan A, İslam A, 2016. Changes during Storage Period and the Drying Methods in the Çakıldak Hazelnut Cultivar. *Ordu University Journal of Science and Technology*, 6: 272–285.
- Turan A, İslam A, 2018a. Effect of Drying Methods on Some Chemical Characteristics of Hazelnuts (*Corylus avellana L.*) During Storage. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8 (3): 11–19.
- Turan A, İslam A, 2018b. Postharvest differences between ‘Tombul’ and ‘Palaz’. IX International Congress on Hazelnut, Samsun, August 15–18, 2017, pp: 351–358.
- Turan A, 2018a. Effect of Drying Methods on Nut Quality of Hazelnuts (*Corylus avellana L.*). *Journal of Food Science and Technology*, 11: 4554–4565.
- Turan A, 2018b. Effect of Drying Methods on Fatty Acid Profile and Oil Oxidation of Hazelnut Oil During Storage. *European Food Research and Technology*, 12: 2181–2190.
- Turan, A, 2019. Effect of Drying on the Chemical Composition of Çakıldak (cv) Hazelnuts during Storage. *Grasas y Aceites*, 70(1): e296.
- Turan A, Karaosmanoğlu H, 2019. Effect of Drying Methods on Long Term Storage of Hazelnut. *Food Science and Technology*, 1–7.
- Velasco J, Anderson ML, Skibsted LH, 2004. Evaluation of Oxidative Stability of Vegetable Oils by Monitoring The Tendency To Radical Formation. A Comparison of Electron Spins Resonance Spectroscopy with The Rancimat Method And Differential Scanning Calorimetry. *Food Chemistry*, 85: 623–632.
- Venkitasamy C, Brandl MT, Wang B, MvHugh TH, Zhang R, Pan Z, 2017. Drying and Decontamination of Raw Pistachios with Sequential Infrared Drying, Tempering and Hot Air Drying. *International Journal of Food Microbiology*, 246: 85–91.
- Wang W, Jung J, McGorin RJ, Traber MG, Leonard, GC, Zhao Y, 2018. Investigation of Drying Conditions on Bioactive Compounds, Lipid Oxidation, and Enzyme Activity of Oregon Hazelnuts (*Corylus avellana L.*). *LWT–Food Science and Technology*, 90: 526–534.

Farklı Donatı Oranlarına Sahip Düzenli Kare Boşluklu Betonarme Kirişlerin Eğilme Davranışları

İlker KALKAN², Ebru KAHRAMAN², Boğaçhan BAŞARAN¹

ÖZET: Sıhhi tesisat, elektrik tesisatı ve mekanik tesisat için kullanılan borular, kablolar, kanallar ve iletim hatları, yapı içinde kapladıkları hacim dolayısıyla hem kullanım açısından hem de görsel açıdan bazı sorunlara yol açar. Bu sorunların aşılması için kullanılan en etkili çözüm yolu, iletim hatlarının kiriş içine önceden veya sonradan açılan boşluklardan geçirilmesidir. Ancak, bu boşluklar kirişin eğilme rijitliğini azaltmakta, kiriş göçme tipini değiştirmekte ve kullanılabilirlik sınırı durumlarını daha kritik hale getirmektedir. Açıklığı boyunca sadece bir tane veya her yarı açıklığında bir adet gövde boşluğu bulunduran betonarme kiriş davranışının incelendiği geçmiş çalışmaların aksine, mevcut çalışmada açıklığı boyunca çok sayıda düzenli kare gövde boşluğuna sahip betonarme kirişlerin eğilme davranışları incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, oluşturulan boşluklu kiriş sonlu eleman modellerinin analiz sonuçları literatürdeki deney sonuçları ile kıyaslanarak, nümerik analiz sonuçlarının gerçek sonuçlara yakınlığı irdelenmiştir. Nümerik ve deneysel sonuçların yakın uyumunun görülmesi üzerine, çekme donatı oranının düzenli kare boşluklu kiriş eğilme davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmada özellikle kiriş eğilme rijitliği ve kullanım yükü sehimleri incelenmiş ve boşluklu kirişlerde boyuna donatı oranı arttıkça kullanım yükü sehimlerinin arttığı, fakat yönetmelik üst sınırının altında kaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Düzenli gövde boşluğu, kare boşluk, boşluklu betonarme kiriş, sonlu eleman analizi

Flexural Behavior of Reinforced Concrete Beams with Regular Square Web Openings and Different Longitudinal Reinforcement Ratio

ABSTRACT: Pipes, cables and conduits used for plumbing, electrical and mechanical installations, circulating within the structure, lead to some usage and aesthetic problems in structures due to the volume they occupy. The most efficient solution for overcoming these shortcomings is the passage of these installations through pre-formed or post-drilled web openings in the beams. Nonetheless, this application reduces the beam flexural rigidity, increases the service-load deflections and might alter the failure mode of the beam. In the present study, flexural behavior of reinforced concrete beams with multiple regular square web openings along the beam length was investigated different from the previous studies in the literature, which concentrated on behavior of beams with a single or a couple of web openings along the whole length. In the first part of the study, analysis results from the finite element models of beams with openings were compared to the available experimental results in the literature and the accuracy of the numerical results were investigated. Upon observing close agreement between the numerical and experimental results, effects of the tension reinforcement ratio on flexural behavior of reinforced concrete beams with openings was investigated through finite element analysis. In the study, flexural rigidity and service-load deformations of the beams were examined in particular and service load deformations were found to increase with increasing tension reinforcement ratio, yet to always remain below the service load limits of the structural concrete codes.

Keywords: Regular web openings, square openings, reinforced concrete beams with openings, finite element analysis

¹ Boğaçhan BAŞARAN (Orcid ID: 0000-0002-5289-8436), Amasya Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Amasya, Türkiye

² İlker KALKAN (Orcid ID: 0000-0002-5987-631X), Ebru KAHRAMAN (Orcid ID: 0000-0001-6433-8359), Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Boğaçhan BAŞARAN, e-mail: bogachan.basaran@amasya.edu.tr

GİRİŞ

Neredeyse tüm üst yapılarda kullanılan mekanik tesisat, elektrik tesisatı ve sıhhi tesisat; kablolar, kanallar ve borular vasıtasıyla yapı boyunca iletilirler. Bu kanal, kablo ve boruların yapının kullanım alanlarından geçirilmesi, estetik ve mimari sebeplerle tercih edilmemektedir. Bu soruna çözüm olarak ülkemizde genellikle asma tavan uygulaması yapılmaktadır. Ancak asma tavan uygulaması, yapı iç hacminde bir azalma meydana getirmesi nedeniyle yapı kullanılabilirliğini azaltmaktadır. Bu sorun, imar planının izin verdiği ölçülerde genellikle kat yüksekliğinin artırılmasıyla giderilmektedir. Ancak kat yüksekliğinin artırılması durumunda karşılaşılabilecek öncelikli tehlike, yumuşak kat oluşumuna yol açılabileceğidir. Ayrıca kat yüksekliğinin artırılması yapının zati ağırlığını artırmakta, taşınan ve temele aktarılan yüklerin artmasına sebep olmaktadır. Bu olumsuz durumları engellemek amacıyla kullanılan çözümlerden biri de, mekanik, elektrik ve sıhhi tesisatın yapım aşamasında bırakılan veya sonradan oluşturulan kiriş gövde boşluklarından geçirilmesidir. Ancak bu boşluklar, kirişlerin kesme ve eğilme dayanımını düşürmekte ve ayrıca kiriş göçme davranışlarını değiştirebilmektedir.

Literatürde, önceden bırakılan ya da yapıldıktan sonra gövde boşluğu açılan betonarme kirişlerin kesme ve eğilme davranışları, birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Mansur ve Paramasivam (1984), enine gövde boşluğu içeren betonarme bir kirişin burulma ve eğilme yüklerine maruz kaldığı durumlarda, kirişlerin farklı göçme modlarına göre dayanımlarının belirlenebilmesi için kullanılacak bir metod önermişler ve bir takım denklemler geliştirmişlerdir. Mansur ve ark. (1985), gövde boşluklu betonarme kirişlerde boşluk derinliğini, uzunluğunu ve konumuna ilave olarak köşe donatılarının uzunluğunu ve

dizilişini, deney değişkenleri olarak kullanmıştır. Boşluklu kirişler üzerine yapılan deneyler, köşe donatısı olarak kullanılan donatıların (çapraz donatılar) çatlak genişliğini sınırlamada düşey etriyelere göre daha etkin olduğunu göstermiştir. Ayrıca çapraz donatıların, bu kirişlerin kesme dayanımlarının %75'ini karşıladığını belirtmişlerdir. Mansur ve ark. (1991) çalışmalarında, gövde boşluklu betonarme kiriş davranışına, gövde boşluklarının sayısının, boyutunun ve konumunun etkisini incelemiştir. Bu çalışma, gövde boşluk yüksekliğinin ve uzunluğunun artmasıyla, kirişlerin göçme yükünün ve eğilme rijitliğinin azaldığını göstermiştir. Tan ve ark. (1996), birden fazla boşluk bulunan kirişlerin dayanımının, tek gövde boşluğu bulunan kirişlere göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Mansur ve ark. (1999), betonarme kirişlerde sonradan açılan boşlukların (etriyelere zarar verilmemek koşuluyla) kiriş rijitliğini asgari düzeyde etkilediğini, ancak boşluğun tekrar doldurulmasıyla kiriş rijitliğinin eski seviyelerine ulaşamadığını gözlemlemişlerdir. Betonarme kirişin yapım aşamasında açılan dairesel boşluğun mesnet bölgelerine yaklaşmasıyla kirişlerde göçmenin daha erken olduğu ve kiriş rijitliğinin olumsuz yönde etkilendiği belirtilmiştir. Ashour ve Rishi (2000), iki açıklıklı ve gövde boşluğuna sahip betonarme kirişlerde, boşluk boyutunun, konumunun ve çevresindeki donatıların kiriş davranışına etkisini incelemişlerdir. Deneyler sonucunda, diğer değişkenler sabit tutulduğunda, boşluk konumuna bağlı olarak iki farklı göçme tipi gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Tan ve ark. (2001) dairesel boşluklu T-kesitli betonarme kirişler kullanarak yaptığı deneyler neticesinde boşluk çevresinde kullanılan çapraz donatıların kesme çatlaklarının genişlemesine engel olduğunu belirlemiştir. Ayrıca, yeterli miktarda çapraz donatı kullanılmasıyla da kesme kuvvetlerinin, alt ve üst kirişçikler arasında kesit alanları ile orantılı olarak dağıtıldığını

belirlemişlerdir. Bu çalışma, boşluk çevresinde konumlanan düşey donatıların, yatay donatılara göre, kirişin kesme kapasitesini daha fazla arttırdığını göstermiştir. Ahmed ve ark. (2012), geçmişte gövde boşluklu betonarme kirişlerin davranışları ile ilgili yapılmış olan çalışmaların büyük bir kısmını özetleyerek, bu kirişlerin tasarımında kullanılan farklı yaklaşımları tartışmıştır. Ayrıca, boşluklu kirişlerin güçlendirilmesinde lifli polimer (FRP) malzeme ve çelik levha kullanımı ile ilgili yapılan geçmiş çalışmalara da değinilmiştir. Salama ve ark. (2018), büyük gövde boşluğuna sahip T-kesitli betonarme kirişlerin salt burulma momentleri etkisi altındaki davranışlarını incelemiş ve tabla genişliği, tabla kalınlığı ile boşluk yüksekliği gibi geometrik değişkenlerin bu davranışı önemli etkide belirlediğini belirtmiştir. Elsanadedy ve ark. (2019), kesme açıklıklarının her birinde dikdörtgen büyük bir gövde boşluğu bulduran betonarme kirişlerin dayanım ve eğilme rijitliklerinin boşluksuz kiriş seviyesine çekilebilmesi amacıyla kullanılan güçlendirme yöntemlerini araştırmıştır. Bu yöntemlerden kesme açıklıklarında birbirine dik iki doğrultuda lif bulduran iki katman CFRP plaka kullanımının, yine kesme açıklıklarına bulonlu çelik levhalarla tespit edilmiş GFRP plaka katmanı kullanımına göre daha az etkin olduğu belirlenmiştir.

Yukarıda belirtilen çalışmaların birçoğunda gövde boşluklu kiriş davranışının, boşluk konumuna, boyutuna ve geometrisine bağlı değiştiği belirtilmiştir. Ayrıca bu kirişlerde, genellikle göçme davranışının, kesme dayanımı yetersizliğinden dolayı, kritik bölge olan delik çevresinde ortaya çıktığı ve dolayısıyla göçmenin gevrek bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Ancak bu çalışmalardan farklı olarak Dünder (2008), Aykaç ve Yılmaz (2011), Aykaç ve ark. (2013) ve Aykaç ve ark. (2014) çalışmalarında boşluk içeren betonarme kirişlerin sünekliğini artırmak için, kirişlerde

düzenli boşluklar kullanarak, boşluk çevresinde oluşan gerilme birikmelerini tüm kirişe yaymayı hedeflemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında dairesel boşlukların dışında üçgen ve dikdörtgen boşlukların kiriş davranışına etkisini incelemişlerdir. Dünder (2008) ve Aykaç ve ark. (2014), düzenli boşluklara sahip betonarme kirişlerin boyuna donatı oranını deney parametresi olarak belirlemiştir. Bu çalışma, boşluk etrafındaki donatılarda gerekli düzenlemelerin yapılmasıyla, yüksek donatı oranına sahip olmayan boşluklu kirişlerin boşluksuz kirişlerden daha sünek eğilme davranışına ulaşabildiğini göstermiştir. Kirişlerde bırakılan düzenli boşlukların, kirişin kesme yerine sünek eğilme davranışına yönelmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, dairesel boşluklu kirişlerin kare boşluklulara göre daha büyük süneklik, dayanım ve rijitlik değerlerine sahip olduğu ve boşluk kenarlarında bulunan tam etriyelerin kesme çatlaklarını engellediği görülmüştür.

Gövde boşluklu olsun yada olmasın betonarme bir kirişin göçme davranışını ve eğilme dayanımını belirleyen en önemli etmenlerden birisi de boyuna donatı oranıdır. Ancak düzenli gövde boşluklu kirişlerin farklı boşluk çevresi donatısı düzenlemelerine sahip olması durumlarında, kullanılan boyuna donatı oranlarının, kirişin eğilme dayanımını ve göçme davranışını hangi oranda etkileyeceği açık değildir. Mevcut çalışma, boşluk çevresinde farklı donatı düzenlemeleri yapılmış düzenli boşluklu betonarme kirişlerde boyuna donatı oranının eğilme davranışına etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. Kare boşluklar, dairesel boşluklara göre kiriş davranışı üzerinde daha olumsuz etkilere sahip olduğu için, çalışmada sadece kare boşluklu betonarme kirişler incelenmiştir. Düzenli kare gövde boşluklu betonarme kirişlerin özellikle eğilme rijitlikleri ve kullanım yükleri altındaki sehim değerleri incelenmiştir. Sonlu eleman modellerinin

güvenilirliğinin saptanması amacıyla, bu modellerin analizlerinden elde edilen sonuçlar, Dündar (2008) tarafından elde edilen deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Deneysel ve nümerik sonuçlar arasında yakın bir uyum bulunduğunun belirlenmesi üzerine, boşluklu kirişler farklı boyuna donatı oranlarına göre analiz edilmiş ve rijitlik ile sehim değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Referans Olarak Kullanılan Deneysel Kirişler

Düzenli boşluklu betonarme kirişlerde boyuna donatı oranının, kiriş davranışına etkilerini

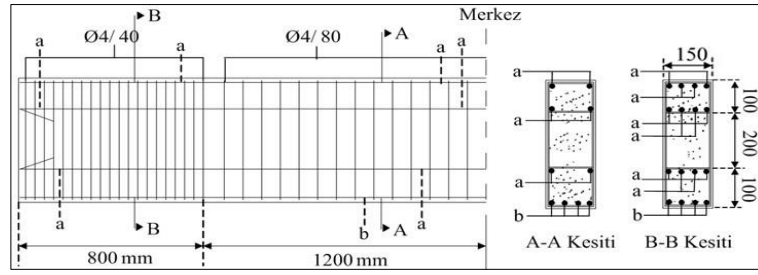
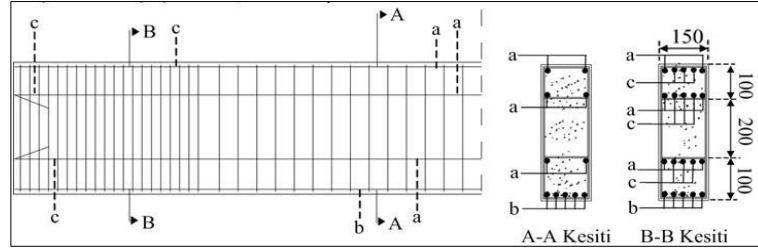
nümerik olarak incelemek maksadıyla, sonlu eleman modellerinin hazırlanması ve hazırlanan modellerin kalibrasyonlarının yapılabilmesi için, Dündar'ın (2008) deney kirişleri kullanılmıştır. Çalışmada referans alınan 4 m uzunluğa ve 3.8 m serbest açıklığa sahip 6 adet deney kirişinden ikisinde gövde boşluğu bulunmamakta (RBn ve RBb) ve diğer dördünde ise kare gövde boşlukları bulunmaktadır (RRxn, RRxcn, RRxb ve RRxcb). Çalışmada kullanılan deneysel kirişlerinin donatı detayları Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Deney kirişlerinde kullanılan donatı detayları ve gövde boşluk durumları Çizelge 1'de belirtilmiştir.

Çizelge 1. Referans alınan deney kirişleri (Dündar 2008)

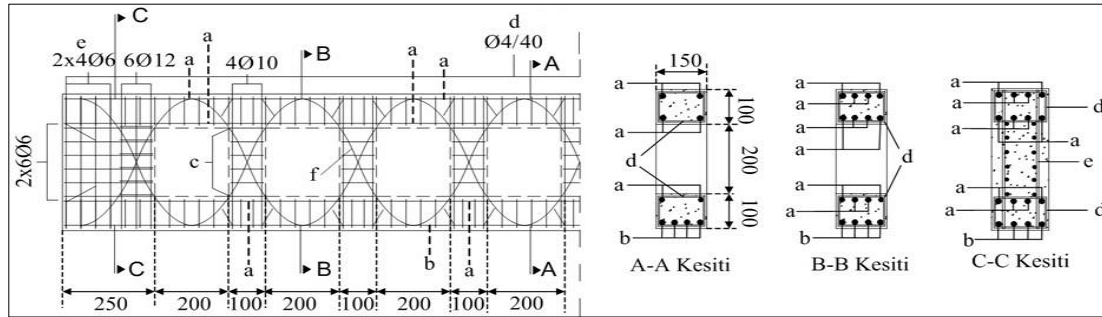
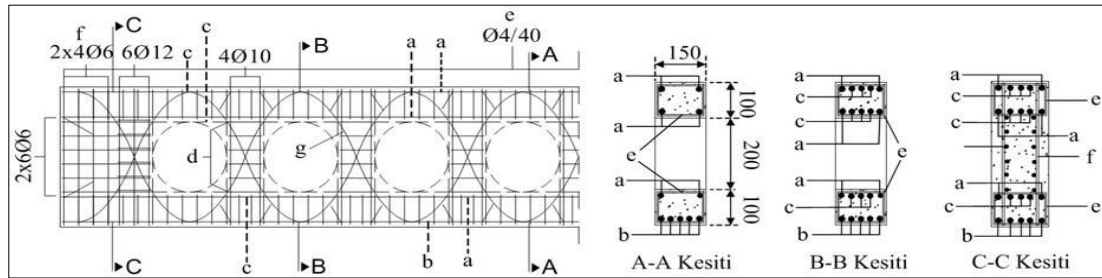
Kiriş İsmi	Gövde Boşluğu	Boyuna Donatı Oranı	Dikmelerde Etriye	Çapraz Donatı
RBn	Yok	0.0052	-	-
RBb	Yok	0.0094	-	-
RRxn	Kare	0.0052	Yok	Var
RRxcn	Kare	0.0052	Var	Var
RRxb	Kare	0.0094	Yok	Var
RRxcb	Kare	0.0094	Var	Var

Deney kiriş isimlerinde ikinci sırada kullanılan büyük harf kirişte gövde boşluğu durumunu göstermektedir. "B" harfi boşluksuz kirişi, "R" harfi ise kare boşluklu kirişi sembolize etmektedir. Ayrıca ikinci büyük harften sonra kullanılan küçük harflerden "x", kiriş içinde çapraz donatı bulunduğunu, "c" dikmelerde yatay etriye kullanıldığını, "n" kirişte kullanılan çekme donatısı oranının %0.52 olduğunu, "b" harfi kirişte kullanılan çekme

donatısının oranının %0.94 olduğunu belirtmektedir. Yüksek donatı oranına (%0.94) sahip deney kirişlerinde, TS 500 (2000) tarafından betonarme kirişlerde izin verilen en yüksek boyuna donatı oranı, yani dengeli donatı oranının %85'i kadar donatı ($\rho_{max}=0.85\rho_b$) kullanılmıştır. Normal donatı oranına (%0.52) sahip deney kirişlerinde ise en yüksek donatı oranı (ρ_{max}) ile TS 500 (2000) minimum boyuna donatı oranı sınırının (ρ_{min}) aritmetik ortalaması kadar donatı bulunmaktadır.

a-)RBn kirişi [a-2 Φ 10; b-4 Φ 10]b-)RBb kirişi [a-2 Φ 12; b-5 Φ 12; c-3 Φ 12]

Şekil 1. Gövde boşluğu bulunmayan kirişlerin boyut ve detayları (Dündar, 2008; Kalkan, 2014)

a-)RRxn, RRxcn kirişleri [a-2 Φ 10; b-4 Φ 10; c-RRxn (etriye yok), RRxcn (Φ 4/40); f- Φ 10 kablo]b-)RRxb, RRxcb kirişleri [a-2 Φ 12; b-5 Φ 12; c-3 Φ 12; d-RRxb (etriye yok), RRxcb (Φ 4/40); g-RRxb, RRxcb (Φ 10 kablo)]

Şekil 2. Gövde boşluğu bulunan kirişlerin boyut ve detayları (Dündar, 2008; Kalkan, 2014)

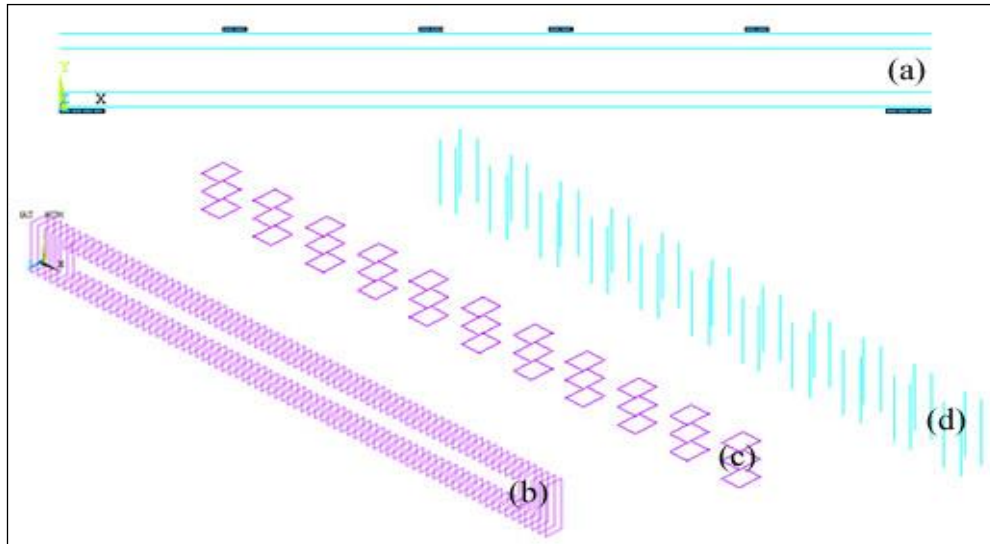
Deney Düzeneği ve Deney Prosedürü

Dündar (2008), 3.8 m serbest açıklığa sahip deney kirişlerinde düzgün yayılı yük etkisini oluşturmak maksadı ile kiriş sol mesnet noktasından sırasıyla 700 mm, 1600 mm, 2200 mm, 3100 mm uzaklıktaki noktalara yükleme yaparak, gövde boşluklu kirişleri 6 noktali eğilme deneyine tabi tutmuştur. Deneye tabi tutulan kirişlerin deneyler sırasında sehimlerini, mesnet çökmelerini ve gövde boşluk çevresi kayma deformasyonlarını belirleyebilmek için potansiyometreler kullanmıştır. Ayrıca uygulanan yükü ölçebilmek maksadıyla yük hücresi (Load Cell) kullanılmıştır. Deneyler esnasında kirişlerde oluşan tüm çatlaklar işaretlenerek, çatlak genişlikleri düzenli olarak ölçülmüştür.

Sonlu Eleman Modellerinin Oluşturulması

Çalışmada sonlu eleman analizleri "ANSYS Mechanical APDL" (Ansys, 2013) programı kullanılarak yapılmıştır. Oluşturulan

kiriş modellerinde (Şekil 3) beton, üç eksende üç adet serbestlik derecesi bulunan ve plastik deformasyon, ezilme, kırılma, sünme gibi özelliklere sahip olan "Solid 65" tipi elemanlarla modellenmiştir. Kiriş yük takozlarında ise plastisite, hiperelastisite, büzülme, yüksek deformasyon ve uzama kapasitelerine sahip olan "Solid185" tipi elemanlar kullanılmıştır. Donatılar, her düğümde üç serbestlik derecesine sahip tek eksenli bir eleman olan "Link180" tipi elemanlarla modellenmiştir. Bu çalışmada modellenen kirişler, Dündar (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada test edilen deney kirişler olduğu için, oluşturulan tüm modellerde de Dündar (2008) tarafından gerçekleştirilen malzeme deneylerinin sonuçları kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan betonun 28 günlük silindirik basınç dayanımları ise RBn, RRxb ve RRxcb kirişleri için 26.56 MPa, RRxn ve RRxcn kirişleri için 26.95 ve RBb kirişi için 32.56MPa'dır.



Şekil 3. Kiriş modellerinde kullanılan a)mesnet noktaları ve boyuna donatılar b)üst ve alt kirişçik etriyeleri c)dikme etriyeleri d)boşluk kenarı düşey etriyelerinin gösterimi

Deney kirişlerinde çekme ve basınç donatısı olarak S420 kalitesine sahip 10 mm ve 12 mm çaplarında betonarme çeliği kullanılmış olup bu donatıların deneysel ortalama akma dayanımları sırasıyla 476 MPa ve 551 MPa'dır.

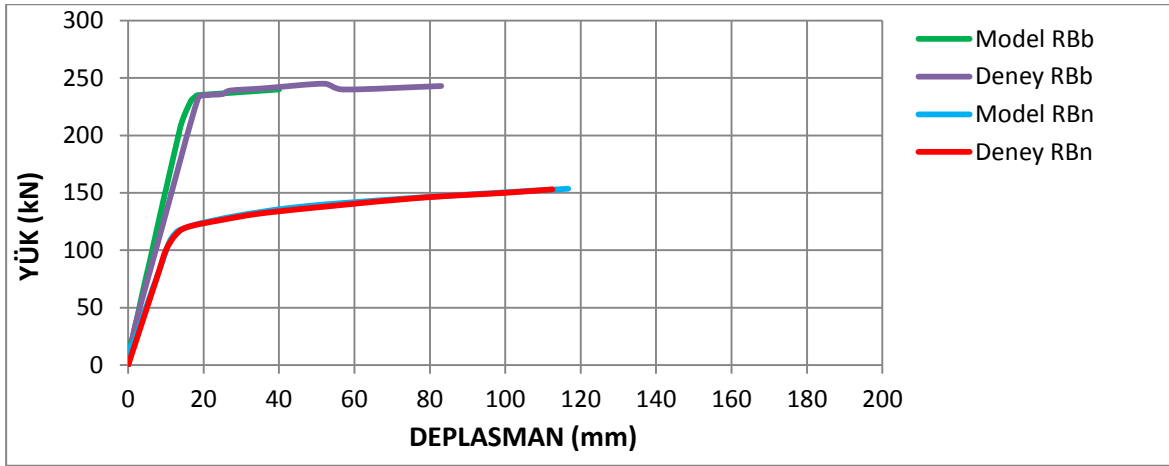
Etriyelerin yapımında ise, S220 kalitesine sahip 4 mm ve 6 mm çaplarındaki betonarme çeliği kullanılmış olup, bu donatıların çekme testlerinin yapılmamasından dolayı akma dayanımları 220MPa olarak kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

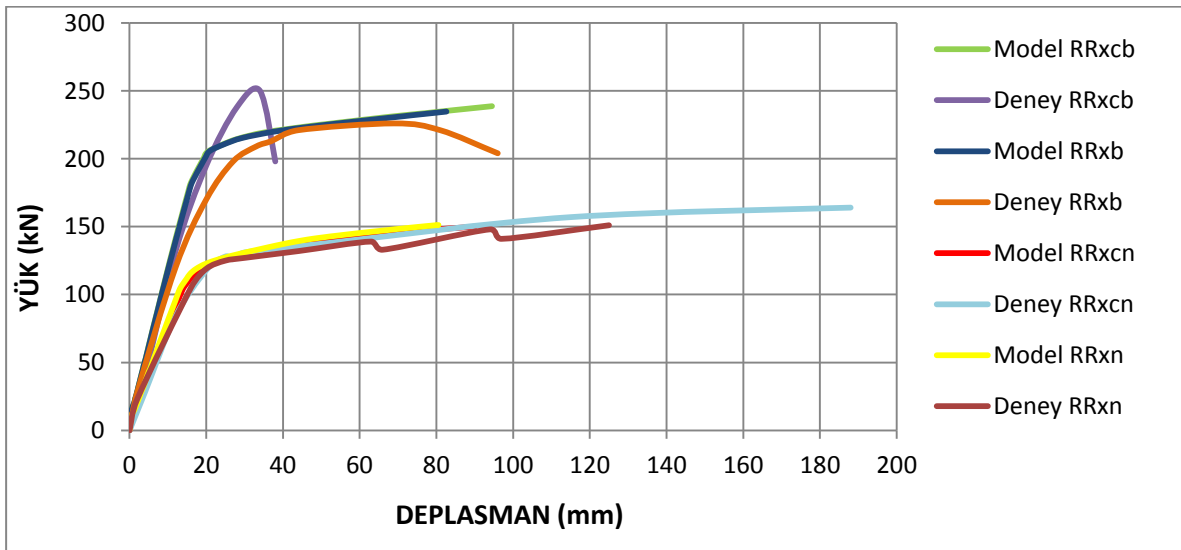
Deneysel ve Nümerik Sonuçların Karşılaştırılması

Deneysel kirişlerdeki detaylar ve malzeme özellikleri kullanılarak hazırlanan nümerik modellerin yük-deplasman eğrileri ile deneysel sonuçlar (RRxcb modeli haricinde) çok iyi bir uyum sergilemişlerdir (Şekil 4-5). Tamamen eğilme kırılmasının ortaya çıktığı referans elemanlarda (RBn ve RBb) ve boşluklu RRxcn elemanında nümerik ve deneysel eğriler arasındaki uyum son derece yüksektir. Ancak, RRxn ve RRxb kirişlerinin deneylerinde,

kirişciklerde “Vierendeel” tipi kesme kırılması nedeniyle plastik mafsallaşma ve dikmelerinde kesme kırılması ortaya çıkmış olmasına rağmen sonlu eleman analizleri eğilme kırılması öngörmüş ve gerçek kırılma tipini tahmin edememiştir. Bu nedenle küçükte olsa iki eğri arasında farklılıklar ortaya çıkmıştır. Ancak, bu farklılıklar, RRxcb elemanına göre sınırlı düzeyde kalmıştır. Genel olarak, eğilme kırılması sonucu göçen ve tam kapasitelerine ulaşabilen boşluklu elemanlarda sonlu eleman analizlerinin gerçeğe daha yakın sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4. RBn ve RBb elemanının nümerik ve deneysel yük-sehim eğrileri.



Şekil 5. RRxn, RRxb, RRxcn ve RRxcb elemanının nümerik ve deneysel yük-sehim eğrileri.

Donatı oranı yüksek olan RRxcb kirişi, normal donatı oranına sahip RRxcn kirişinden oldukça yüksek eğilme momenti kapasitesi göstermiştir. Şekil 6’da da görüldüğü gibi bu eleman, eğilme kırılmasına uğramadan önce kesme altında diyagonal gövde betonu ezilmesi (“diagonal web crushing failure”) sonucu göçmüştür. Bu kesme kırılması çeşidinde, boşlukların altındaki ve üstünde kirişiklerden biri veya birkaçı kesme sonucu göçmekte, kirişiklerdeki çapraz ezilme kapasitesi kesme

kuvvetlerini karşılamakta yetersiz kalmakta ve kiriş, henüz eğilme kapasitesine ulaşmadan düşük yük seviyelerinde yük taşıyamaz hale gelmektedir.” Sonlu eleman analizleri, bu erken göçme modunu tahmin edemedikleri için, deneysel ve nümerik eğriler arasında önemli bir farklılık ortaya çıkmıştır. Ancak, iki eğri arasında yük kapasitesi ve başlangıç rijitliği açısından önemli bir farklılık bulunmadığından, bu farklılık çalışmanın geri kalanında ihmal edilmiştir.



Şekil 6. RRxcb elemanının göçmesi (Dündar, 2008)

Düzenli Kare Gövde Boşluklu Kirişlerde Boyuna Donatının Eğilme Davranışına Etkisi

Özellikle eğilme davranışı görülen düzenli gövde boşluklu betonarme kirişlerde sonlu eleman analizleri ile mevcut deneysel verilerin yakın uyumunun gözlemlenmesi üzerine, çalışmanın ikinci kısmını teşkil eden nümerik analizlere geçilmiştir. Bu kısımda, analiz edilecek düzenli kare gövde boşluğuna sahip betonarme kirişler iki gruba ayrılmıştır. RRxn ve RRxb elemanlarının yer aldığı birinci kiriş

grubunda, dikmelerinde etriye bulunmayan düzenli kare gövde boşluğuna sahip kirişler bulunmaktadır. RRxcn ve RRxcb elemanlarının yer aldığı ikinci kiriş grubunda ise kiriş dikmelerinde etriye bulunan düzenli kare gövde boşluğuna sahip betonarme kirişler yer almaktadır. Her iki kiriş grubu için de Çizelge 2’de gösterildiği üzere nümerik modeldeki çekme donatısı oranı değiştirilerek analizler yapılmıştır.

Çizelge 2. Analiz edilen kiriş donatı oranları.

Kiriş İsmi	Donatı Oranı
1 (RRxn ve RRxcn)	0.0052
2	0.0060
3	0.0070
4	0.0080
5 (RRxb ve RRxcb)	0.0094

Bu kapsamda her grupta 5 adet olmak üzere toplam 10 adet sonlu eleman modeli oluşturularak analiz edilmiştir. Modellerde donatı oranının hangi ölçüde davranışı etkileyeceğini belirleyebilmek ve farklı donatı oranlarının etkisini karşılaştırabilmek için tüm modellerin yük deplasman eğrileri oluşturulmuştur. Bilindiği üzere çok noktalı tekil yükleme maruz kalan kirişlerde eğrilik değerleri kiriş üzerinde değişkenlik arzeder. Mevcut çalışmada kirişler, 4 noktalı yüklemeye, yani 6 noktalı eğilmeye maruz bırakılmıştır. Bu gibi deneylerde genellikle sabit moment bölgesinin (kiriş açıklık ortasına en yakın iki yükleme noktası arasındaki bölgenin) ortalama eğrilik değerleri kullanılarak, belirlenen ortalama eğrilik değerleri ve bu değerlere göre çizilen moment-eğrilik grafikleri kullanılır. Ancak, sadece bu orta bölgeyi esas alan grafiklerin kirişin tümünün rijitliğini ve davranışını doğru olarak yansıtmadığını düşüncesinden hareketle, kirişin bütütünün rijitliği ve eğilme davranışına bağlı olarak ortaya çıkan açıklık ortası sehim değerlerinin kiriş davranışının belirlenmesi ve kirişler arasında karşılaştırma yapılması açısından daha sağlıklı olduğu açıktır. Bu sebeple, mevcut çalışmada moment-eğrilik grafikleri yerine yük-sehim eğrilerine göre eleman karşılaştırmaları yapılmıştır.

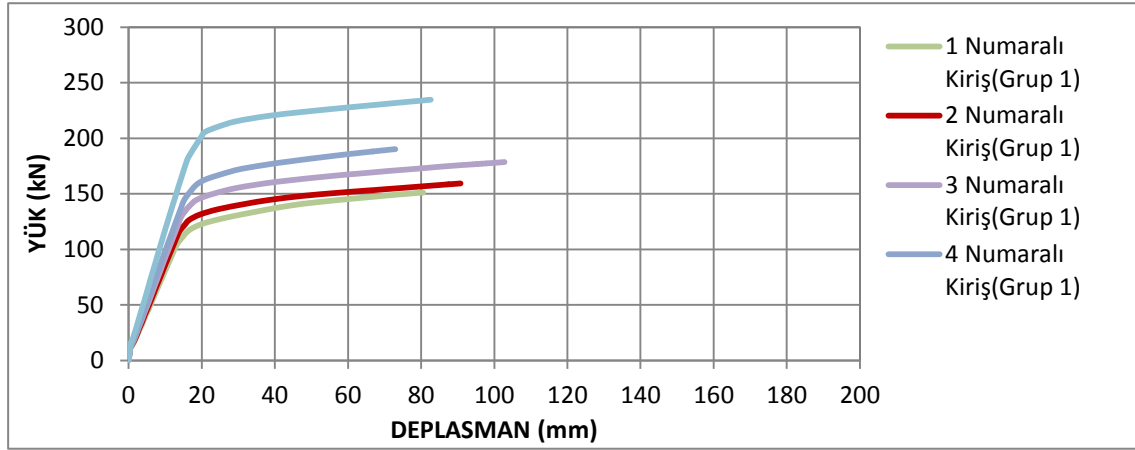
Sonlu eleman analizleri yapılan kirişlerin yük taşıma kapasiteleri, yük-sehim eğrilerindeki en yüksek yük olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışmada, başlangıç ve akma rijitliği olmak

üzere iki rijitlik tanımı kullanılmıştır. Başlangıç rijitliği kiriş yük-deplasman eğrisinde kirişin ilk çatladığı ana kadar olan rijitliktir. Başlangıç rijitliği, elemanın yük-deplasman eğrisinde ilk çatlağın olduğu noktayı (eğimin ani olarak azaldığı ilk nokta) başlangıç noktasına birleştiren doğrunun eğiminden elde edilmiştir. Akma rijitliği ise, yük-deplasman eğrisinde, başlangıç noktasından akma yük düzeyine karşılık gelen yük değerinin, bu noktadaki deplasmana bölünmesiyle hesaplanmıştır. Akma rijitliği ifadesi, akma anına kadar olan ortalama rijitliği ifade etmek için kullanılmıştır. Kirişlerin akma noktaları, yük-sehim eğrisinin eğiminin ani olarak değiştiği ikinci noktaya karşılık gelmektedir.”

Bu çalışmada, Eurocode 2 (2008) yönetmeliğinde bahsedilen kullanım yükü tanımı, kirişlerin kullanım yük değerlerini belirleyebilmek maksadıyla kullanılmıştır. Bu tanıma göre, kirişlerin kullanım yükleri altında en dış basınç lifinde $0.6f_{ck}$ büyüklüğünde bir basınç gerilmesi ortaya çıkmaktadır. Kullanım yükü hesaplarında, beton basınç bloğundaki gerilmelerin Todeschini ve ark. (1964) beton modeline uygun olarak dağıldığı varsayılmıştır.

Dikmelerinde etriye bulunmayan kirişlerin analizleri (1. grup kirişler)

Kirişlerin yük-deplasman eğrileri Şekil 7’de gösterilmiş, yük taşıma kapasiteleri, başlangıç ve akma rijitlikleri ile kullanım yükü deformasyonları ise Çizelge 3’te verilmiştir.



Şekil 7. 1.Gruptaki kirişlerin yük-deplasman grafikleri

Çizelge 3. Birinci grup kirişlerinin analiz sonuçları

Kiriş No	Yük Kapasitesi (kN)	Başlangıç Rijitliği (kN/mm)	Akma Rijitliği (kN/mm)	Kullanım Momenti (kN.m)	Kullanım Yüğü (kN)	Kullanım Yüğü	
						Mutlak (mm)	Sehim (mm) Oran
1	151.2	25.50	7.73	34.30	54.87	6.58	1.00
2	159.3	25.73	8.34	35.15	56.23	6.35	0.96
3	178.6	26.08	9.03	36.12	57.79	6.06	0.92
4	190.2	26.37	9.55	37.06	59.30	5.81	0.88
5	234.7	28.67	11.23	38.28	61.25	4.95	0.75

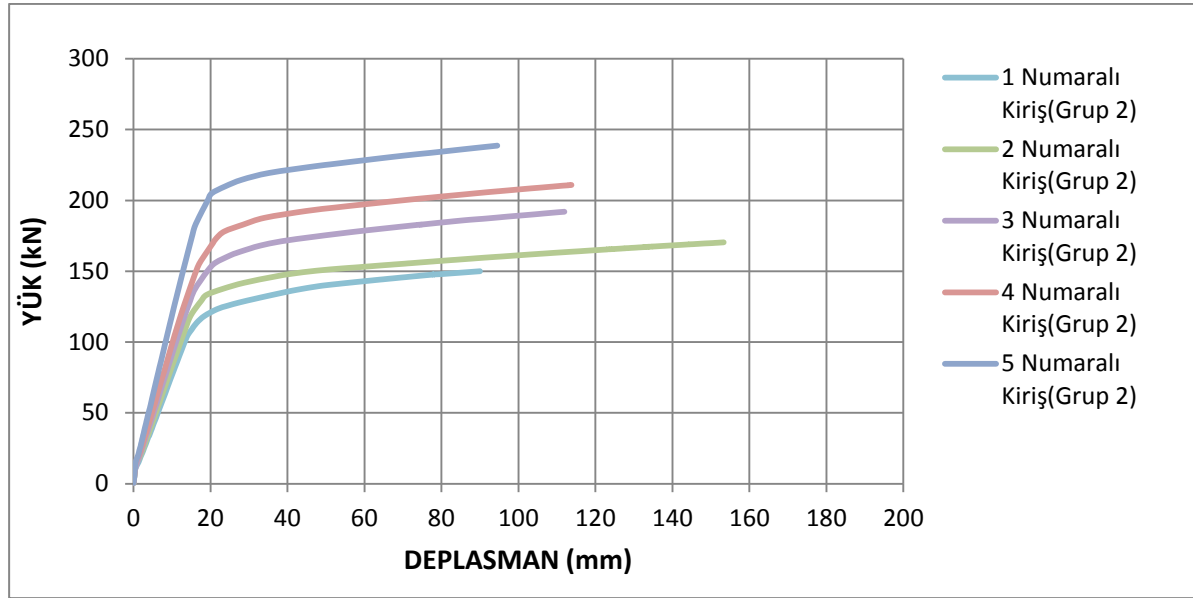
Çizelge 3’de görüldüğü gibi, artan donatı oranlarında kirişin yük taşıma kapasitesi, başlangıç ve akma rijitliklerinin artmakta, ama kullanım yüğü sehimleri azalmaktadır. 1. Grup kirişlerinde en yüksek donatı oranına sahip olan 5 numaralı kirişin donatı oranı, 1 numaralı kirişin donatı oranının neredeyse iki katı olmasına rağmen, yük kapasitesindeki artış sadece %55 düzeylerinde kalmıştır. Aynı donatı oranı artışında, başlangıç rijitliği sadece %12 artarken, akma rijitliği ise %45 oranında artmıştır. Başlangıç rijitliğinin betonun çatladığı ana kadar geçerli olmasından dolayı akma rijitliğinin, başlangıç rijitliğine göre donatı oranından daha fazla etkilenmesi beklenen bir durumdur. Çünkü çatlakların kiriş tarafsız eksenine doğru ilerlemesiyle, betonun eğilme rijitliğine etkisi azalmakta ve eğilme rijitliğinin

büyük kısmı boyuna çekme donatıları tarafından sağlanmaya başlamaktadır.

Çizelge 3’den de görüleceği üzere kullanım yüğü sehim değerleri, boyuna donatının 2 katına çıkarılması ile %25 azalmıştır. Ayrıca tüm kirişlerin kullanım yüğü sehim değerleri, TS 500’de (2000) kiriş serbest açıklığının 240’a bölünmesiyle elde edilen üst sehim sınır değerlerinin altında kalmıştır. TS500’de (2000) geçen üst sehim sınırı tüm kirişler için $3800\text{mm}/240=15.83\text{mm}$ ’dir. Çizelge 3’de verilen sehim değerlerinin tümü, bu üst sınırın altında kalmaktadır.

Dikmelerinde etriye bulunan kirişlerin analizleri (2. grup kirişler)

Kirişlerin yük-deplasman eğrileri Şekil 8’de, yük taşıma kapasiteleri, başlangıç ve akma rijitlikleri ile kullanım yüğü deformasyonları ise Çizelge 4’te verilmiştir.



Şekil 8. 2. Gruptaki kirişlerin yük-deplasman grafikleri

Çizelge 4. İkinci grup kirişlerinin analiz sonuçları

Kiriş No	Yük Kapasitesi (kN)	Başlangıç Rijitliği (kN/mm)	Akma Rijitliği (kN/mm)	Kullanım Momenti (kN.m)	Kullanım Yüğü (kN)	Kullanım Yüğü Sehim (mm)	
						Mutlak (mm)	Oran
1	147.8	25.31	7.46	34.30	54.87	6.96	1.00
2	170.4	25.82	7.93	35.15	56.23	6.58	0.94
3	192	26.67	8.69	36.12	57.79	6.12	0.88
4	210.9	27.00	9.24	37.06	59.30	5.78	0.83
5	238.6	28.67	11.46	38.28	61.25	4.90	0.70

Çizelge 4'ten de görüldüğü gibi, artan donatı oranlarında kirişin yük taşıma kapasitesi, başlangıç ve akma rijitlikleri artmakta, fakat kullanım yüğü sehimleri azalmaktadır. 2. Grup kirişlerinde en yüksek donatı oranına sahip olan 5 numaralı kirişte, 1 numaralı kirişe göre nerdeyse 2 kat donatı daha fazla boyuna donatı bulunmasına rağmen, yük kapasitesindeki artış %61 düzeylerinde olmuştur.

Aynı donatı oranı artışında, başlangıç rijitliği sadece %13 artarken, akma rijitliği ise %54 oranında artmıştır. Dikmelerinde etriye bulunan düzenli kare boşluklu betonarme

kirişlerin yük kapasiteleri ve rijitlikleri, dikmelerinde etriye bulunmayan düzenli kare boşluklu betonarme kirişlere göre boyuna donatı oranından daha fazla etkilenmektedir. Dikmelerde etriye bulunması, boşluklar arasında yer alan dikmelerin boşluk çevresi kayma gerilmelerinden daha az etkilenmelerini ve boşluğu çevreleyen kirişçikler ve dikmeler arasındaki bütünlüğün artmasını sağlar. Dolayısıyla, dikmelerde etriye bulunması, boşluklu kiriş davranışının boşluksuz kiriş eğilme davranışına yaklaşmasını sağlar. Boyuna donatı oranındaki artış, basit eğilme davranışı

gösteren kirişlerin kapasitesinde diğer davranış özelliklerine sahip kirişlere göre daha büyük artışlara sebep olur. Bu sebeplerle, dikmelerinde etriye bulunan düzenli boşluklu betonarme kirişlerin boyuna donatı oranından daha büyük ölçüde etkilenmeleri beklenen bir durumdur.

Çizelge 4'ten de görüleceği üzere kullanım yükü sehim değerleri, boyuna donatının 2 katına çıkarılması ile %30 azalmıştır. Dikmelerinde etriye bulunan elemanlarda boyuna donatı oranı artışıyla sehimlerde ortaya çıkan azalma, dikmelerinde etriye bulunmayan elemanlara göre daha fazla olmaktadır. Tüm kirişler için $3800\text{mm}/240=15.83\text{mm}$ 'dir. Çizelge 4'te verilen sehim değerlerinin tümü, TS500'de (2000) geçen üst sehim sınırının (bu çalışma için 15.83mm) altında kalmaktadır.

SONUÇ

Bu çalışma, boyuna donatı oranının düzenli kare boşluklu betonarme kiriş davranışı üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında esas alınan deneysel çalışmalar ve yapılan analitik çalışmalar neticesinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır;

- Basit eğilme davranışı gösteren düzenli kare boşluklu betonarme kirişlerin sonlu eleman analizleri, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara çok yakın sonuçlar vermektedir. Fakat bu durum, kesme kırılması ile göçmeye ulaşan kirişler için geçerli değildir. Sonlu elemanlar programlarının boşluklu kirişlerde genellikle basit eğilme davranışı öngörmesi, kesme kırılmasına uğrayan kirişler için doğru tahminler üretememesine sebep olmaktadır.
- Boyuna donatı oranının arttırılmasıyla dikmelerinde etriye bulunan düzenli kare boşluklu betonarme kirişlerin taşıma yük kapasitesi, başlangıç rijitliği ve akma

(eğilme) rijitliğinde görülen artışlar, dikmelerinde etriye bulunmayan kirişlerin ilgili değerlerine göre daha yüksek olmaktadır.

- Boşluklu betonarme kirişlerde boyuna donatı oranının arttırılmasıyla, akma anına kadar olan ortalama eğilme rijitliği artmıştır ve bu artış dikmelerinde etriye bulunan kirişlerde %55, dikmelerinde etriye bulunmayan kirişlerde ise %45 seviyelerine kadar çıkmıştır. Boyuna donatı oranının arttırılması ile başlangıç eğilme rijitliği, akma rijitliği kadar artış göstermemiştir (%12-13).
- Boyuna donatı oranının arttırılmasıyla tüm kirişlerin kullanım yükü sehimleri azalmıştır. Buna ilaveten, analiz edilen tüm kirişlerin sehim değerleri, TS 500 (2000) standardında belirtilen sehim üst sınırı değerinin altında kalmıştır. Ancak, düzenli kare gövde boşluklu kirişlerde eğilme göçmesi dışında kalan göçme davranışlarının gerçekleşmesi durumunda, bu modların sehimleri arttırıcı etkilerinden ötürü, eğilme sehimlerinin mümkün olduğunca düşük tutulmasında fayda vardır.

Bu çalışma, düzenli gövde boşluklu betonarme kirişlerde çekme oranının arttırılmasıyla yük kapasiteleri ve akma anına kadar ortalama eğilme rijitliklerinde önemli artışlar sağlanabileceğini göstermiştir. Aynı şekilde donatı artışıyla kullanım yükleri altındaki sehimlerde de önemli azalmalar sağlanmıştır. Donatı artışının kiriş yük ve sehim değerlerine bu önemli yansımaları, özellikle boşluklar arasında etriye bulunan boşluklu kirişlerde daha önemli seviyelere ulaşmıştır. Kirişlerde açıklık boyunca düzenli gövde boşluğu bulunduranın temel amacı, gerilmeleri kiriş geneline yayarak, kirişin eğilme bölgelerinde de boşluk bulunması yoluyla daha sünek bir kiriş davranışı elde etmek ve boşluksuz kiriş davranışına yaklaşımdır. Bu

çalışmada elde edilen sonuçlar, çekme donatı oranının artmasıyla boşluksuz kiriş davranışına daha çok yaklaşmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Özellikle, kiriş sehimlerinin kritik olduğu yapılarda çekme donatı oranının artırılması sehim problemlerine çözüm olacaktır.

Bu çalışmada, kare boşluklu betonarme kirişlerin eğilme davranışı incelenmiştir. Gelecek çalışmalarda, çekme donatısı miktarındaki değişimin betonarme kiriş davranışına etkisi, farklı boşluk geometrilerine sahip olan kirişler ve düzenli boşluk sayısı farklı olan kirişler için araştırılabilir. Bu çalışma, özellikle çok farklı göçme şekillerine (basit eğilme, Vierendeel, kiriş-tipi kesme, çerçeve-tipi kesme, çapraz beton ezilmesi) sahip boşluklu betonarme kirişlerde, sonlu eleman analizlerinin bazı durumlarda gerçek göçme şeklini doğru olarak belirleyemediğini ortaya koymuştur. Gelecek çalışmalarda bu durumun sebeplerinin araştırılması ve deney sonuçları ile daha çok bağdaşan nümerik modellerin nasıl elde edileceğinin araştırılması faydalı olacaktır.”

KAYNAKLAR

ANSYS V.15, 2013. Engineering Simulation Software. ANSYS Inc., Canonsburg, USA.

Ahmed A, Fayyadh MM, Naganathan S, Nasharuddin K, 2012. Reinforced Concrete Beams with Web Openings: A State of the Art Review. *Materials and Design*, 40: 90-102.

Ashour AF, Rishi G, 2000. Tests of Reinforced Concrete Continuous Deep Beams with Web Openings. *ACI Structural Journal*, 97 (3): 418-426.

Aykac B, Aykac S, Kalkan I, Dunder B, Can H, 2014. Flexural Behavior and Strength of Reinforced Concrete Beams with Multiple Transverse Openings. *ACI Structural Journal*, 111(2): 267-278.

Aykac B, Kalkan I, Aykac S, Egriboz YE, 2013. Flexural Behavior of RC Beams with Regular Square or Circular Web Openings. *Engineering Structures*, 56: 2165-2174.

Aykac S, Yilmaz MC, 2011. Behavior and Strength of RC Beams with Regular Triangular or Circular Web Openings. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26(3): 711-718.

Dunder B, 2008. Düzenli Boşluklara Sahip Betonarme Kirişlerin Davranış ve Dayanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Elsanadeny HM, Al-Salloum YA, Almusallam TH, Alshenawy AO, Abbas H, 2019. Experimental and Numerical Study on FRP-Upgraded RC Beams with Large Rectangular Web Openings in Shear Zones. *Construction and Building Materials*, 194: 322-343.

Eurocode 2, 2008. Design of Concrete Structures. British Standards Institution, London.

Kalkan İ, 2014. Düzenli Boşluklu Betonarme Kirişlerin Düzlem İçi Eğilme Davranışları. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(1):155–163.

Mansur MA, Paramasivam P, 1984. Reinforced Concrete Beams with Small Opening in Bending and Torsion. *American Concrete Institute Journal*, 81(2): 180-185.

Mansur MA, Tan KH, Lee SL, 1985. Design Method for Reinforced Concrete Beams with Large Openings. *American Concrete Institute Journal*, 82(4): 517-524.

Mansur MA, Tan KH, Wei W, 1999. Effects of Creating an Opening in Existing Beams. *ACI Structural Journal*, 96(6): 899-905.

- Mansur MA, Lee YF, Tan KH, Lee SL, 1991. Tests on RC Continuous Beams with Openings. *ASCE Journal of Structural Engineering*, 117(6): 1593-606.
- Salama AE, Kassem ME, Mahmoud AA, 2018. Torsional Behavior of T-Shaped Reinforced Concrete Beams with Large Web Openings. *Journal of Building Engineering*, 18: 84-94.
- Tan KH, Mansur MA, Huang LM, 1996. Reinforced Concrete T-beams with Large Web Openings in Positive and Negative Moment Regions. *ACI Structural Journal*, 93(3): 277-289.
- Tan KH, Mansur MA, Wei W, 2001. Design of Reinforced Concrete Beams with Circular Openings. *ACI Structural Journal*, 98(3): 407-415.
- Todeschini CE, Bianchini AC, Kesler CE, 1964. Behavior of Concrete Columns Reinforced with High Strength Steels. *ACI Journal Proceedings*, 61(6): 704-716.
- TS 500, 2000. Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları. Türk Standartları Enstitüsü, 29-31.

(1E,1'E)-N,N'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) ve (1E,1'E)-N,N'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) Schiff Baz Ligantlarının Deneysel ve Teorik Karakterizasyonu

Gühergül ULUÇAM^{1*}, Büşra YENTÜRK¹

ÖZET: Aromatik aldehit olan 2-tiyofen-karboksialdehit sırasıyla 1,6-diaminohekzan ve 1,8-diaminooktan'ın kullanılmasıyla (1E,1'E)-N,N'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) ve (1E,1'E)-N,N'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) Schiff baz ligantları elde edildi. Ligantlar fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), ¹H- ve ¹³C- nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹H- ve ¹³C- NMR), kütle spektroskopisi (LC ESI/MS) yöntemleri ile karakterize edildi. Ligantların antibakteriyal aktiviteleri araştırıldı. Ayrıca ligantların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları gibi geometrik özellikleri, elektronik özellikleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri Gaussian 09w programı kullanılarak hesaplandı. Deneysel ve teorik spektrum verileri karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Tiyofen, Schiff baz, Antibakteriyal Aktivite, Gaussian 09w, YFT/B3LYP.

Experimental and Theoretical Analysis of (1E,1'E)-N,N'-(hexane-1,6-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) and (1E,1'E)-N,N'-(octane-1,8-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) Schiff Base Ligands

ABSTRACT: The aromatic aldehyde thiophene-2-carbaldehyde, using 1,6-diaminohexane and 1,8-diaminooctane, respectively (1E,1'E)-N,N'-(hexane-1,6-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) and (1E,1'E)-N,N'-(octane-1,8-diyl)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) Schiff base ligands were obtained. The ligands were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ¹H- and ¹³C- nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H- and ¹³C- NMR), mass spectroscopy (LC ESI/MS) methods. The antibacterial activity of the ligands was investigated. In addition, the geometric properties of ligands such as bond lengths, bond angles, dihedral angles, electronic properties, highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies were calculated by using Gaussian 09w program. Experimental and theoretical spectrum data were compared.

Keywords: Thiophen, Schiff base, Antibacterial Activity, Gaussian 09w, DFT/B3LYP.

¹ Gühergül ULUÇAM (Orcid ID: 0000-0001-6481-8483), Büşra YENTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-0009-9752), Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Edirne, TÜRKİYE

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Gühergül ULUÇAM, e-mail: absunbul@beun.edu.tr

* Bu çalışma Büşra YENTÜRK'ün Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / Received: 20.12.2018
Kabul tarihi / Accepted: 07.03.2019

GİRİŞ

Donör atomlara sahip olan Schiff baz ligantları ve kompleksleri endüstride, klinik ve biyolojik sistemlerde oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptir (Hamada, 1997; Karakaya ve ark., 2016). İlaç, tarım, teknoloji, polimer teknolojisi, elektronik gibi kullanım alanlarının yanı sıra özellikle kanser hücrelerinin tedavisinde önemli çalışmalar yapılmaktadır (Dineshkumar ve Muthusamy, 2016; Kumar ve ark., 2009; Sun ve ark., 2015; Suresh ve ark., 2015). Ayrıca antitümör, antibakteriyel, antiviral, antiparazit gibi etkilerinin olduğu da gösterilmiştir (Fedorova ve ark., 2013; Pessoa ve ark., 2015; Rehder, 2003; Thompson, 1999).

2-tiyofen karbaldehit sırasıyla 1,6-diaminohekzan ve 1,8-diaminooktan ile Schiff baz kondenzasyon metoduyla, iki ligant sentezlendi. Ligantların yapısı fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), ^1H - ve ^{13}C -nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H - ve ^{13}C - NMR), kütle spektroskopisi (LC ESI/MS) ile aydınlatılarak, antibakteriyel aktiviteleri araştırıldı. Teorik özellikleri, B3LYP/6-311G++(2d,p) temel setleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak incelendi. Bu baz setinin seçimi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlarla uyumluluğunu yeterince hassasiyetle sağlanmıştır. Gaussian G09w paket program kullanılarak NMR ve FTIR değerleri hesaplandı. Bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açılar, moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP), dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (LUMO) saptandı. Ligantların hangi

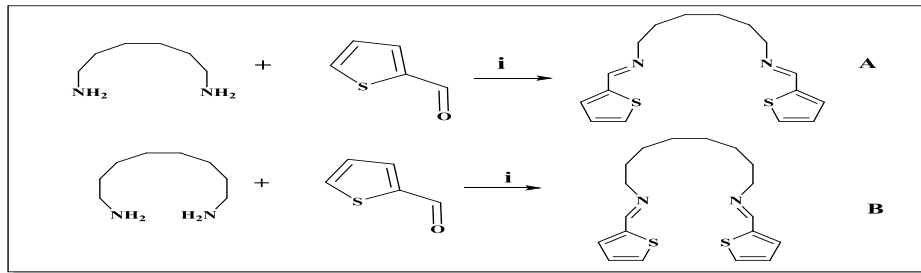
konformasyonda bulunacağı yapılan teorik hesaplamalar ile belirlendi (Nagy, 2013).

MATERYEL VE YÖNTEM

FTIR spektrumu için $450-4000\text{cm}^{-1}$ aralığında Perkin-Elmer BXII spektrometresi kullanıldı. ^1H - ve ^{13}C - NMR spektrumları, sırasıyla Varian 300MHz ve Varian 75.5MHz de dötero kloroform (CDCl_3) çözücüsü kullanılarak alındı. Kütle spektrumları Agilent Technologies 6460 Triple Quad LC ESI/MS ile elde edildi. Antibakteriyel aktivitelerin belirlenmesinde absorbans ölçümleri için Thermoscientific Multiskan Go multiplate spektrofotometresi kullanıldı.

Schiff Baz Ligantların Eldesi

1,6-diaminohekzan (0.58g, 5mmol) ve 2-tiyofen karbaldehit (1.12g, 10mmol) 50ml metanol bulunan iki ayrı balonda çözüldü. İki çözelti bir saat süreyle karıştırılırken 1-2 damla glasiyal asetik asit damlatıldı. Tepkime iki gün ısıtılarak devam ettirildi. Daha sonra çözücü uzaklaştırıldı. Kalan madde, hekzan:kloroform (20:10ml) içinde bekletildi ve vakum etüvünde kurutuldu. Koyu sarı renkli viskos ligant (1E,1'E)-N,N'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) (**A**) sentezlendi (Casella ve Ibers, 1981; Mihai ve ark., 2009). Stokiyometrik oranları aynı aldehit ile 1,8-diaminooktan (0.72g, 5mmol) kullanılarak deney prosedürü tekrar uygulandı. Koyu sarı renkli viskos ligant (1E,1'E)-N,N'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(tiyofen-2-il)metanimin) (**B**) sentezlendi. **A** ve **B** ligantlarının elde reaksiyonu Şekil 1. de gösterildi.



Şekil 1. A ve B ligantlarının elde reaksiyonu (i:metanol, glasiyal asetik asit)

(A):Yield: 1.13g (73 %), **FT-IR (cm⁻¹):** 3070-2853, 1632, 1535, 1345, 755. **δ_H (300 MHz; CDCl₃):** 1.53-1.38 (4H, m, CH₂), 1.64-1.68 (4H, m, CH₂), 3.52 (4H, t, CH₂), 6.99-7.01 (2H, m, CH), 7.25 (2H, d, CH), 7.31 (2H, d, CH), 8.29 (2H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; CDCl₃):** 27.31 (CH₂), 30.99 (CH₂), 61.50 (CH₂), 127.59, 128.80, 130.45 (CH), 142.78 (C), 154.28 (CHN). **ESI/MS (m/z) [M+H]⁺, (305.1000).**

(B):Yield: 1.18g (71 %), **FT-IR (cm⁻¹):** 3071-2925, 1633, 1524, 1346, 756. **δ_H (300 MHz; CDCl₃):** 1.23-1.25 (8H, m, CH₂), 1.58-1.62 (4H, m, CH₂), 3.44 (4H, t, CH₂), 6.91-6.94 (2H, m, CH), 7.16 (2H, d, CH), 7.23 (2H, d, CH), 8.21 (2H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; CDCl₃):** 27.49 (CH₂), 29.57 (CH₂), 31.06 (CH₂), 61.53 (CH₂), 127.54, 128.75, 130.38 (CH), 142.79 (C), 154.12 (CHN). **ESI/MS (m/z) [M+H]⁺, (333.1000).**

Antibakteriyal Aktivite

Klinik Laboratuar Standartlar Enstitüsü (CLSI) tarafından önerilen Besiyeri Mikro-Seyreltme (Broth Microdilution) yöntemi kullanıldı. *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* (Rosenbach, 1884) ATCC 25923, *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, *Salmonella thphimurium* (Lignieres, 1900) ATCC 14028, *Bacillus cereus* (Frankland & Frankland, 1887) ATCC 11778 bakterileri 24 saat 37°C de Tryptic Soy Broth besiyerinde inkübe edildi. McFarland Skalası da 0.5'e ayarlandı. Antibiyotik kontrolü olarak Ampisilin kullanıldı. Sterilite amacıyla antibiyotikler ve

çözünen madde stok çözeltileri 0.45µm steril filtreden süzüldü. Ligantlar, 200µg/ml'den başlayarak yarı yarıya seyreltilerek, altı doz olacak şekilde ayarlandı. 96 lık plakamın her bir kuyusuna, besiyerinden 150µL, bakteri kültürlerinden 30µL ve liganttan 20µL ekildi. Sterilite kontrolü olarak sadece madde eklenmiş, besiyeri büyüme kontrolü olarak sadece mikroorganizma ekilmiş besiyeri kullanıldı. Bütün mikroplakalar 24 saat 37°C de inkübe edildi ve 600nm'de absorbans değerleri ölçüldü (Ulucam Guhergul, 2017).

Teorik Metot

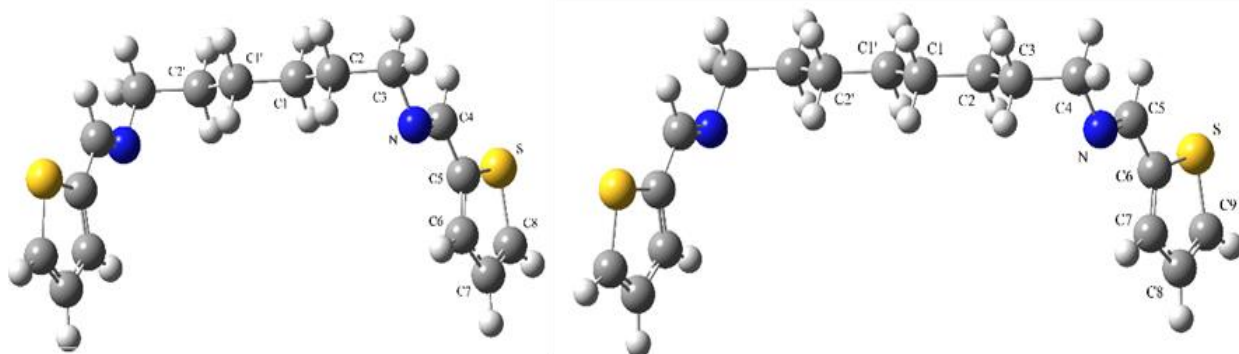
Gaussian G09w paket programında Becke'nin üç parametrelili hibrid değişen fonksiyoneli ve Lee-Yang-Parr'ın korelasyon fonksiyonelinden oluşan B3LYP teorisi kullanılarak 6-311++G(2d,p) temel seti ile hesaplandı (Sreedasyam ve ark., 2013; Turkyilmaz ve ark., 2017; Ulucam G. ve Turkyilmaz, 2018). NMR ve FTIR spektralleri, aynı metod ve temel set kullanılarak optimize edilmiş geometrilerden hesaplandı. GIAO metodu, teorik ¹H- ve ¹³C- NMR kimyasal kaymalarının elde edilmesinde kullanıldı. FTIR spektrumu, teorik hataları gidermek için 0.9613 değeri ile çarpılarak düzeltildi (Al-Otaibi ve Al-Wabli, 2015; Uluçam ve ark., 2015). Ligantların bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları, HOMO-LUMO enerjileri YFT ve 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) gösterildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler Geometrisi

A ve B'nin minimize enerjiye sahip üç boyutlu geometrisi GaussView programında çizilmiştir. Geometrilere Şekil 2'de gösterilmektedir. Moleküler yapılar karbonlara bağlı hidrojenler, spektrum verilerinde bağlı

oldukları karbon atomlarının numaraları ile temsil edilir. Ligantların atomları arasındaki bağ uzunlukları Çizelge I'de, önemli bağ ve dihedral açıları ise Çizelge II ile verilmektedir. Ligantlar, simetrik bir yapıya sahip olduğundan, bu simetrisinin tek bir parçasına ait veriler çizelgelerde yer almaktadır.



Şekil 2. A ve B ligantlarının moleküler konfigürasyonu (sol:A, sağ:B)

Çizelge 1. A ve B ligantlarının bağları arasındaki teorik uzaklıklar

A				B			
Bağ Uzunlukları (Å)				Bağ Uzunlukları (Å)			
C1-C2	1.529	C8-C7	1.368	C1-C2	1.530	C9-C8	1.368
C2-C3	1.532	C7-C6	1.415	C2-C3	1.529	C8-C7	1.415
C3-N	1.451	C6-C5	1.373	C3-C4	1.532	C7-C6	1.373
N-C4	1.268	C4-H4	1.100	C4-N	1.451	C5-H5	1.100
C4-C5	1.456	C3-H3x	1.102	N-C5	1.268	C4-H4x	1.102
C5-S	1.742	C3-H3y	1.095	C5-C6	1.456	C4-H4y	1.095
S-C8	1.721			C6-S	1.742		
				S-C9	1.721		

Çizelge 2. A ve B ligantlarının atomları arasındaki teorik bağ açıları ve dihedral açıları

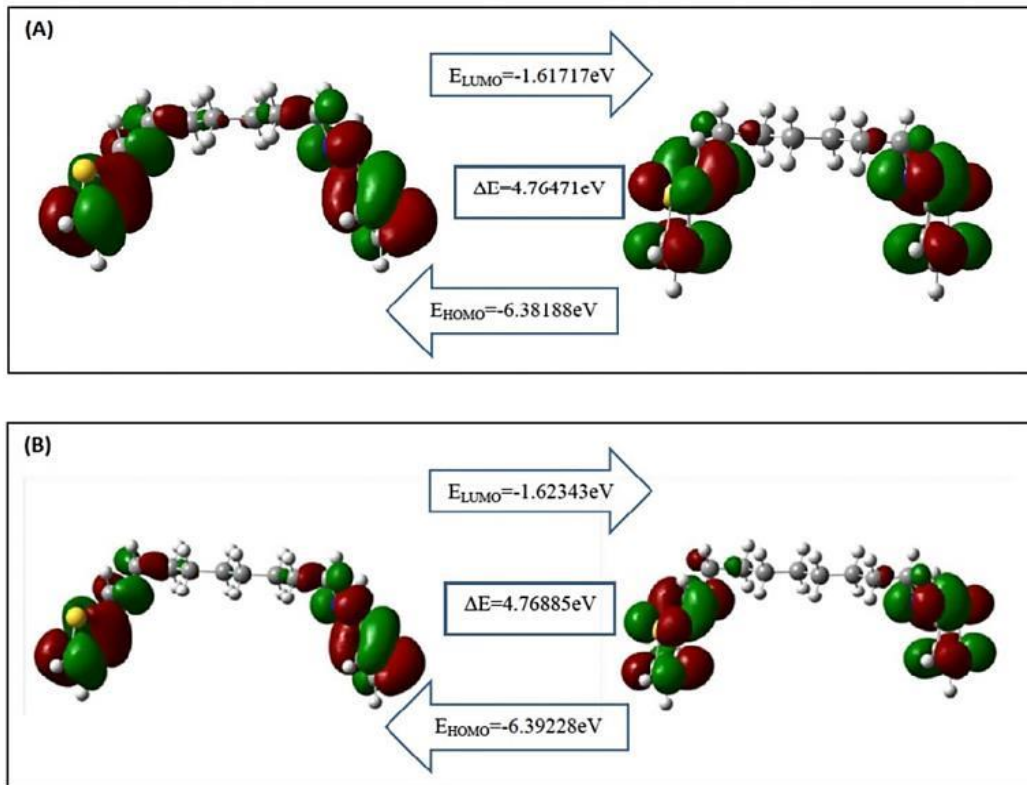
A				B			
Bağ Açıları (°)		Dihedral Açılar(°)		Bağ Açıları (°)		Dihedral Açılar(°)	
C1-C2-C3	113.962	C1-C2-C3-N	-66.110	C1-C2-C3	113.265	C1-C2-C3-C4	-179.151
C2-C3-C4	111.702	C3-N-C4-C5	179.647	C2-C3-C4	113.952	C2-C3-C4-N	-66.499
C3-N-C4	118.559	C5-S-C8-C7	0.0154	C4-C5-N	111.679	C4-N-C5-C6	179.652
N-C4-C5	122.522	C7-C6-C5-C4	179.894	C4-N-C5	118.567	C6-S-C9-C8	-0.0259
C5-S-C8	91.800			N-C5-C6	122.522	C8-C7-C6-C5	179.869
S-C8-C7	111.598			C6-S-C9	91.798		
C7-C6-C5	113.173			S-C9-C8	111.604		

A ve **B**'nin bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları birbiri ile çok uyumludur. **A** ligantından fazla olarak **B** ligantının köprüdeki metil fazlalığı, teorik hesaplamalara göre iki ligantın geometrik parametreleri arasında önemli bir farklılık oluşturmamaktadır.

HOMO-LUMO Analizleri ve Elektronik Özellikleri

Frontier moleküler orbitalleri (FMO), elektronik ve optik özellik gibi bir moleküle ait özelliklerin saptanmasında önemlidir. Molekül hakkında bilgi sahibi olmak için HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı kullanılabilir. HOMO enerjisi, *İyonizasyon Potansiyeli* (İP) ile LUMO enerjisi *Elektron Afinitesi* (EA) ile ilgilidir

(Tamer ve ark., 2016). HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ne kadar az ise molekül o kadar polarize olabilir. Enerji farkı büyük ise reaksiyon verme yeteneğinin düşük olduğu söylenebilir. Polarize olabilen ve HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı düşük olan moleküller yumuşak molekül olarak tanımlanırken, enerji farkı büyük moleküller ise sert moleküller olarak adlandırılırlar. B3LYP teorisi ve 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan ligantlarının HOMO-LUMO enerji farkı Şekil 3.'de gösterildi. Atomik birimler (a.u.), elektrostatik birimlere dönüştürüldü (1a.u. = 27.2116 eV) (Vela ve Gazquez, 1990).



Şekil 3. A ve B ligantlarının işgal edilmiş ve işgal edilmemiş moleküler orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve Enerji değerleri

FMO enerjilerinden, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık hesaplandı (Altürk ve ark., 2018; Vela ve Gazquez, 1990). Moleküller

elektriksel özellikler, HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak elde edilip Çizelge III'de verildi.

Çizelge 3. A ve B ligantlarının elektronik yapı değerleri

	A	B
$E_{HOMO}(eV)$	-6.381888	-6.392287
$E_{LUMO}(eV)$	-1.617173	-1.623431
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}(eV)$	4.764715	4.768855
IP(eV)	6.381888	6.392287
EA (eV)	1.617173	1.623431
χ (eV)	3.999530	4.007859
ϕ (eV)	-3.999530	-4.007859
η (eV)	2.382357	2.384428
σ (eV ⁻¹)	0.419752	0.419387

IP=İyonizasyon Potansiyeli= -HOMO, EA=Elektron Afinitesi= -LUMO

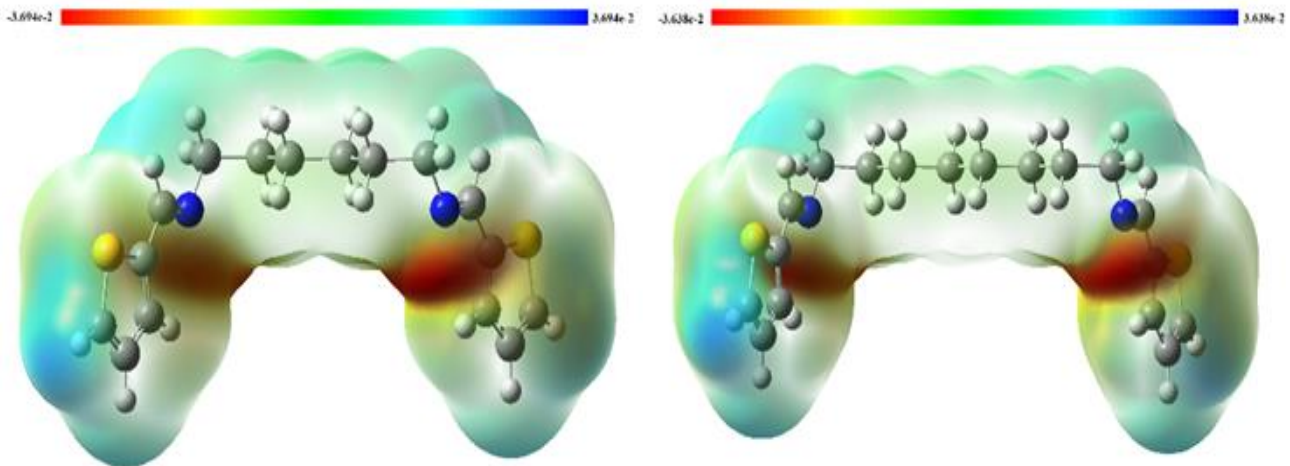
χ =Elektronegatiflik= (IP+EA)/2, ϕ = Kimyasal Potansiyel= - χ

η = Kimyasal Sertlik = (IP-EA)/2, σ =Kimyasal Yumuşaklık= 1/ η

Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüze

Ligantlara ait pozitif ve negatif bölgelerinin gösterilmesinde MEP kullanılır. Buluta benzeyen bu harita, liganttaki reaktif bölgelerin kalitatif olarak incelenmesini sağlar. Haritada kırmızı bölgeler kısmi negatif yükü, mavi bölgeler ise kısmi pozitif yükü ifade eder. Daha az elektron içeren bölgeler ise sarı ile

gösterilirken hemen hemen nötral bölgeler yeşil ile gösterilir. MEP, moleküler yapı ile biyomoleküller ve ilaçlar dahil olmak üzere moleküllerin fizyokimyasal ilişkisi arasındaki bağlantıyı incelemek için çok yararlı bir araç olduğu bulunmuştur (Alkorta ve Perez, 1996; Gadre ve Shrivastava, 1991; Luque ve ark., 1993; Murray ve Sen, 1996).



Şekil 4. A ve B ligantlarının moleküler elektrostatik potansiyel haritası (sol:A, sağ:B)

Ligantların MEP haritası hesaplandı. Şekil 4'deki gibi imin grubu azotunun bulunduğu bölge kırmızı ve beşli halkadaki kükürtün bulunduğu bölge sarı gözükmemektedir. Kırmızı bölge elektronca zengin bölge olup nükleofilik

bölge olarak tanımlanabilir. Ligantların büyük bir kısmını kaplayan yeşil renkli bölgeler metil gruplarının bulunduğu bölgeye denk gelmektedir ve nükleofillerin ilgi duyacağı bölgedir.

Deneysel ve Teorik ¹³C-NMR ve ¹H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

A'nın ¹³C-NMR spekturumuna göre sırasıyla CH₂ karbonları 27.31, 30.99 ve 61.50 ppm de, aromatik ve HCN karbonları 127.59, 128.80, 130.45, 142.78, 154.28 ppm'de gözlemlendi. **B**'nin ¹³C-NMR spekturumuna göre sırasıyla CH₂ karbonları 27.49, 29.57, 31.06 ve 61.53 ppm de, aromatik ve HCN karbonları 127.54, 128.75, 130.38, 142.79, 154.12 ppm'de gözlemlendi. **A**'nın ¹H-NMR spekturumuna göre CH₂'ye ait pikler 1.38-1.53, 1.64-1.68 ve 3.52 ppm de, aromatik hidrojenlere ait pikler 6.99-

7.01, 7.25 ve 7.31ppm de, CHN'e ait pik ise 8.29ppm'de bulundu. **B**'nin ¹H-NMR spekturumuna göre CH₂ ye ait pikler 1.23-1.25, 1.58-1.62 ve 3.44ppm de, aromatik hidrojenlere ait pikler 6.91-6.94, 7.13 ve 7.23ppm de, CHN'e ait pik ise 8.21ppm'de bulundu. Ligantlar için öncelikle deneysel olarak gözlenen kimyasal kayma değerleri verilerine göre, ¹H-NMR spekturumlarındaki proton integrasyonları, sentezlenen yapıdaki proton integrasyonuna eşit ve ¹³C-NMR spekturumlarındaki karbon sayısının da uygun olduğu görüldü.

Çizelge 4. **A** ve **B** ligantlarının TMS'ye göre ¹³C-NMR deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri δ/ppm (simetrik karbonlar parantez içinde verilmiştir)

A			B		
C Num.	Teorik	Deneysel	C Num.	Teorik	Deneysel
C1(C1')	32.795	27.31	C2(C2')	32.939	27.49
C2(C2')	35.188	30.99	C3(C3')	35.402	29.57
C3(C3')	67.829	61.50	C1(C1')	36.189	31.06
C6(C6')	128.568	127.59	C4(C4')	67.948	61.53
C7(C7')	131.469	128.80	C7(C7')	128.518	127.54
C8(C8')	136.622	120.45	C8(C8')	132.032	128.75
C5(C5')	153.466	142.78	C9(C9')	136.952	130.38
C4(C4')	154.921	154.28	C6(C6')	154.245	142.28
			C5(C5')	156.603	154.12

TMS: Tetrametil silan, Karbon Numarası: C Num.

A ve **B** için ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri, gaz fazında 6-311++G(2d, p) metodu kullanılarak hesaplandı (Çizelge IV ve V). **A** için C1(C1'), C2(C2') ve C3(C3') karbonları 32.795, 35.188 ve 67.829ppm'de, C6(C6'), C7(C7'), C8(C8'), C5(C5'), C4(C4') karbonları sırasıyla, 128.568, 131.469, 136.622, 153.466 ve 154.921ppm'de hesaplandı. **B** için C2(C2'), C3(C3'), C1(C1') ve C4(C4') karbonları, 32.939, 35.402, 36.189 ve 67.948ppm'de, C7(C7'), C8(C8'), C9(C9'), C6(C6'), C5(C5') karbonlar sırasıyla 128.518, 132.032, 136.952, 154.245 ve 156.603ppm'de hesaplandı. **A** için H1x(H1x'), H1y(H1y'),

H2x(H2x'), H2y(H2y'), H3x(H3x'), H3y(H3y') protonları, 0.818, 1.193, 1.459, 1.943, 3.046 ve 4.256ppm'de, H7(H7'), H8(H8'), H6(H6'), H4(H4') protonları sırasıyla 7.161, 7.519, 8.064 ve 8.425ppm'de hesaplandı. **B** için H2x(H2x'), H1x(H1x'), H1y(H1y'), H2y(H2y'), H3x(H3x'), H3y(H3y'), H4x(H4x'), H4y(H4y') protonları sırasıyla, 0.771, 1.108, 1.159, 1.219, 1.472, 1.93, 3.079 ve 4.215ppm'de, H8(H8'), H9(H9'), H7(H7'), H5(H5') protonları sırasıyla 7.182, 7.510, 8.066 ve 8.466ppm'de hesaplandı. Teorik ve deneysel NMR spekturum değerleri karşılaştırıldığında, aralarındaki uyum açıkça gözükmemektedir.

Çizelge 5: A ve B ligantlarının TMS'ye göre ¹H-NMR deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri δ/ppm (simetrik protonlar parantez içinde verilmiştir.)

A			B		
H Num.	Teorik	Deneysel	H Num.	Teorik	Deneysel
H1x(H1x')	0.818	1.38-1.53	H2x(H2x')	0.771	1.23-1.25
H1y(H1y')	1.193		H1x(H1x')	1.108	
H2x(H2x')	1.459	1.64-1.68	H1y(H1y')	1.159	
H2y(H2y')	1.943		H2y(H2y')	1.219	
H3x(H3x')	3.046	3.52	H3x(H3x')	1.472	1.58-1.62
H3y(H3y')	4.256		H3y(H3y')	1.930	
H7(H7')	7.161	6.99-7.01	H4x(H4x')	3.079	3.44
H8(H8')	7.519	7.25	H4y(H4y')	4.215	
H6(H6')	8.064	7.31	H8(H8')	7.182	6.91-6.94
H4(H4')	8.425	8.29	H9(H9')	7.510	7.13
			H7(H7')	8.066	7.23
			H5(H5')	8.466	8.21

TMS: Tetrametil silan, Hidrojen Numarası: H Num.

Deneysel ve Teorik Titreşim Frekansları, Spektrumları

Alınan FTIR spektrumuna göre, A ve B için sırasıyla; 3070-2853 ve 3071-2925cm⁻¹ aralığında tüm ν(CH) titreşimleri (Mihai ve ark., 2009), 1632 ve 1633cm⁻¹'de ν(C=N) titreşimi (Gabr ve ark., 2015), 1535 ve 1524cm⁻¹'de ν(C=C)_{aromatik} titreşimi, 1345 ve 1346 cm⁻¹'de ν(C-S-C) titreşimi, 755 ve 756cm⁻¹'de tiyofen halkasına ait ν(CS) titreşimi gözlemlendi (Gudasi ve ark., 2006; Mihai ve ark., 2009). Başlangıç maddelerine ait ~3500-3300cm⁻¹'de primer aminlerin tipik keskin simetrik ve asimetrik ν(NH) titreşimleri ve aldehite ait ~1750 cm⁻¹'de ν(C=O) titreşimi ise kayboldu.

A ve B B3LYP teorisi ve 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılarak titreşim frekansları hesaplandı. YFT seviyesi gibi kuantum kimyasal metodlarda

hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel titreşim frekansları arasında küçük sapmalar görüldü. Deneysel ölçümlerdeki harmonik olmayan ve band örtüşme etkilerinden kaynaklan (Hriday ve ark., 2013) bu sapmayı ortadan kaldırmak için teorik olarak hesaplanan frekanslar 6-311++G(2d,p) temel setine uygun skala faktörü olan 0.9613 ile çarpıldı (Al-Otaibi ve Al-Wabli, 2015; Uluçam ve ark., 2015). Ligantların seçilen bazı düzeltilmiş titreşim frekansları Çizelge VI'da sunuldu.

A için νC4N titreşimi 1628cm⁻¹'de, νC5SC8 titreşimi 1336cm⁻¹'de ve νC8S, νC5S titreşimleri 829, 790cm⁻¹'de ve B için νC5N titreşimi 1628cm⁻¹'de, νC6SC9 titreşimi 1636cm⁻¹'de ve νC9S, νC6S titreşimleri 828, 777cm⁻¹'de hesaplandı. Teorik ve deneysel tüm titreşimler karşılaştırıldığında uyumlu olduğu gözlemlendi.

Çizelge 6. A ve B ligantlarının deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d,p)) FTIR değerleri (cm⁻¹)

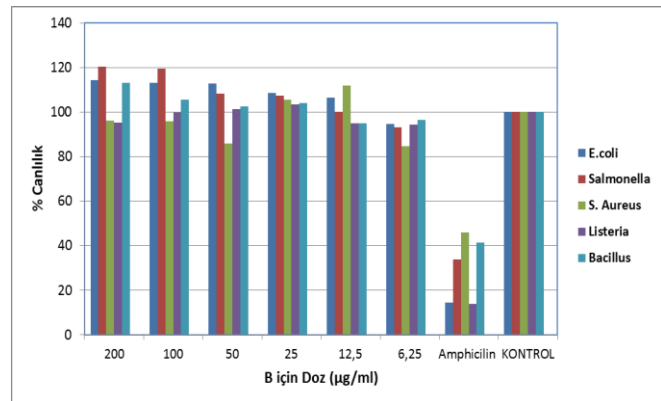
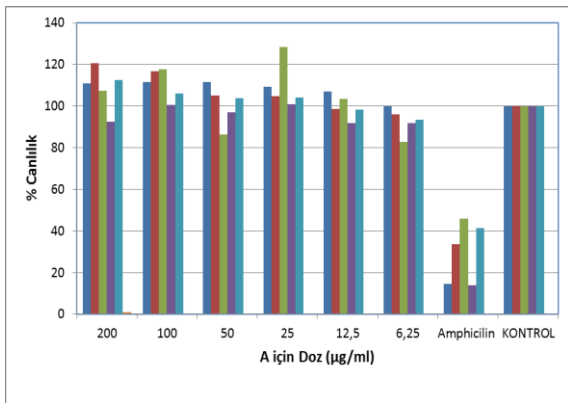
A A				B B			
Seç. tit. fre.	Deneysel (cm ⁻¹)	Teorik (cm ⁻¹)	Seç. tit. fre.	Seç. tit. fre.	Deneysel (cm ⁻¹)	Teorik (cm ⁻¹)	Seç. tit. fre.
νCH	3070 - 2853	3120	νC8H8	νCH	3071- 2925	3119	νC9H9
		3095	ν _s C6H6 ν _s C7H7			3095	ν _s C7H7 ν _s C8H8
		3075	ν _{as} C6H6 ν _{as} C7H7			3075	ν _{as} C7H7 ν _{as} C8H8
		2945	ν _{as} C1H1xH1y ν _{as} C2H2xH2y			2942	ν _{as} C1H1xH1y ν _{as} C2H2xH2y ν _{as} C3H3xH3y
		2908	ν _{as} C3H3xH3y			2908	ν _{as} C4H4xH4y
		2876	ν _s C1H1xH1y			2875	ν _s C1H1xH1y
νCN	1632	1628	νC4N	νCN	1633	1628	νC5N
νCC	1535	1501	νC5C6 νC7C8	νCC	1524	1501	νC7C6 νC8C9
mCH2		1450	mC1H1xH1y mC2H2xH2y	mCH2		1445	mC1H1xH1y mC2H2xH2y mC3H3xH3y
mCH2		1430	mC3H3xH3y	mCH2		1431	mC4H4xH4y
νCC		1400	νC6C7 νC4C5	νCC		1400	νC7C8 νC5C6
δCH		1356	δC4H4	δCH		1356	δC5H5
νCSC	1345	1336	νC5SC8	νCSC	1346	1336	νC6SC9v
νCC		1119	νC4C5	νCC		1115	νC5C6
γCH		946	γC4H4	γCH		947	γC5H5
νCS	755	829	νC8S	νCS	756	828	νC9S
		790	νC5S			777	νC6S

Titreşim modları: ν_s: simetrik gerilme, ν_{as}: simetrik gerilme, δ: düzlem içi sallanma, γ: düzlem dışı sallanma, m: düzlem içi makaslama, b: düzlem dışı burulma. Seçilmiş titreşim frekansları: Seç. tit. fre.

Antibakteriyal Aktivite

A ve B'nin beş bakteri üzerinde antibakteriyal aktiviteleri araştırıldı. 96 kuyucuklu plakalara ekilen bakteri üzerine madde ve antibiyotik konsantrasyonları ayrı ayrı ilave edildi. 37°C de

24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonunda elisa plaka okuyucuda absorbans değerleri ölçüldü. Değerler %canlılık olarak hesaplanarak grafiğe aktarıldı (Şekil 5). Hazırlanan altı dozda antibakteriyal aktivite göstermediği belirlendi.



Şekil 5. A ve B ligantlarının antibakteriyal aktivite grafiği

SONUÇ

2-tiyofen-karboksialdehit ile sırasıyla 1,6-diaminoheksan ve 1,8-diaminooktan schiff baz kondenzasyon metodu ile A ve B elde edilmiştir. Ligantların yapısı FTIR, ¹H- ve ¹³C-NMR, LC ESI/MS ile açıklanmıştır. Ligantlarımız, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, *Salmonella thphimurium* ATCC 14028, *Bacillus cereus* ATCC 11778 bakterileri üzerine altı dozda da kayda değer bir antibakteriyal aktivite göstermemiştir. Ligantların teorik özellikleri gaz fazında B3LYP/6-311G++(2d,p) temel set kullanılarak bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları bulunmuştur. Ayrıca, Gaussian G09w paket program kullanılarak NMR ve FTIR değerleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik FTIR ve NMR spektrumları da oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri teorik olarak bulunan değerleri kullanılarak ligantların, elektronegatifliği, kimyasal potansiyeli, kimyasal yumuşaklığı ve sertliği hesaplanmıştır. Ligantların azotlarının bulunduğu kırmızı bölgeden nükleofilik davranış sergileyeceği MEP haritasından saptanmıştır. Deneysel ve teorik spektrum verileri karşılaştırılarak uyumlu olduğu tesbit edilmiş ve molekülün uzayda nasıl bulunduğu hakkında bilgiler ortaya konulmuştur

TEŞEKKÜR

Çalışma TÜBAP-2016/22 projesi ile Trakya Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Al-Otaibi JS, Al-Wabli RI, 2015. Vibrational spectroscopic investigation (FT-IR and FT-Raman) using ab initio (HF) and DFT (B3LYP) calculations of 3-ethoxymethyl-1,4-dihydroquinolin-4-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137: 7-15.
- Alkorta I, Perez JJ, 1996. Molecular polarization potential maps of the nucleic acid bases. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57 (1): 123-135.
- Altürk S, Avcı D, Tamer Ö, Atalay Y, 2018. 1H-pyrazole-3-carboxylic acid: Experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1164: 28-36.
- Casella L, Ibers JA, 1981. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Copper(I) and Copper(II) Complexes of N,N'-Bis(3-(2-Thenylideneimino)Propyl)Piperazine (Tipp) and N,N'-Bis(3-(2-Thenylamino)Propyl)Piperazine (Tapp). *Crystal Structure of [Cu(Tapp)][ClO₄]₂*. *Inorganic Chemistry*, 20 (8): 2438-2448.

- Dineshkumar S, Muthusamy A, 2016. Synthesis and Spectral Characterization of Cross Linked Rigid Structured Schiff Base Polymers: Effect of Substituent Position Changes on Optical, Electrical, and Thermal Properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (4): 368-378.
- Fedorova EV, Buryakina AV, Vorobieva NM, Baranova NI, 2013. The Vanadium Compounds: Chemistry, Synthesis, Insulinomimetic Properties. *Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 7 (4): 259-270.
- Gabr MT, El-Gohary NS, El-Bendary ER, El-Kerdawy MM, Ni N, Shaaban MI, 2015. Synthesis, antimicrobial, anti-quorum-sensing and cytotoxic activities of new series of benzothiazole derivatives. *Chinese Chemical Letters*, 26 (12): 1522-1528.
- Gadre SR, Shrivastava IH, 1991. Shapes and sizes of molecular anions via topographical analysis of electrostatic potential. *The Journal of Chemical Physics*, 94 (6): 4384-4390.
- Gudasi KB, Patil MS, Vadavi RS, Shenoy RV, Patil SA, Nethaji M, 2006. X-ray Crystal Structure of the N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)phenylglycine Schiff Base. Synthesis and Characterization of its Transition Metal Complexes. *Transition Metal Chemistry*, 31 (5): 580-585.
- Hamada Y, 1997. The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44 (8): 1208-1217.
- Hriday MN, Srivastava RK, Narayan V, S. C, Sachan AK, Shukla VK, Prasad O, Sinha L, 2013. Electronic structure, non-linear properties and vibrational analysis of ortho, meta and para -hydroxybenzaldehyde by density functional theory. *Research Journal of Recent Sciences*, 2: 150-157.
- Karakaya C, Dede B, Cicek E, 2016. Novel Metal(II) Complexes with Bidentate Schiff Base Ligand: Synthesis, Spectroscopic Properties and Dye Decolorization Functions. *Acta Physica Polonica A*, 129 (2): 208-212.
- Kumar S, Nath Dhar D, N. Saxena P, 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. *Journal of scientific and industrial research*, 68 (3): 181-187.
- Luque FJ, Orozco M, Bhadane PK, Gadre SR, 1993. SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (37): 9380-9384.
- Mihai S, Negoiu M, Bondarev A, 2009. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Novel Metal Complexes of Schiff Base Derived from p-phenyldiamine and 2-thiophene Carboxaldehyde. *Revista de Chimie -Bucharest*, 60: 778-782.
- Murray JS, Sen K. 1996. *Molecular Electrostatic Potentials, Concepts and Applications*, Elsevier Science, No: 1, pp. 665, Amsterdam-Netherlands
- Nagy PI, 2013. The syn-anti equilibrium for the COOH group reinvestigated. Theoretical conformation analysis for acetic acid in the gas phase and in solution. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1022: 59-69.
- Pessoa JC, Etcheverry S, Gambino D, 2015. Vanadium Compounds in Medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 301-302 (Supplement C): 24-48.
- Rehder D, 2003. Biological and Medicinal Aspects of Vanadium. *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (5): 604-617.
- Sreedasyam JS, Sunkari J, Kundha S, Gundapaneni RR, 2013. N,N'-(Propane-1,3-diyl)bis(2-aminobenzamide). *Acta Crystallographica Section E*, 69 (5): o673.

- Sun XL, Fan LX, Yang YJ, Guo Z, Tian WQ, Lei S, 2015. Synthesis of one-dimensional Schiff base polymers that contain an oligothiophene building block on the graphite surface. *Chemistry*, 21 (18): 6898-6905.
- Suresh T, Shivaraj, Durgad K, Suresh, 2015. Synthesis Characterization and Biological Studies on Drug Metal Complexes. *International Journal of Pharmacy & Life Sciences*, 6 (8/9): 4719-4726.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2016. Synthesis, X-Ray crystal structure, photophysical characterization and nonlinear optical properties of the unique manganese complex with picolinate and 1,10 phenantroline: toward the designing of new high NLO response crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99: 124-133.
- Thompson KH, 1999. Vanadium and diabetes. *Biofactors*, 10 (1): 43-51.
- Turkyilmaz M, Uluçam G, Aktaş Ş, Okan SE, 2017. Synthesis and Characterization of New N-Heterocyclic Carbene Ligands: 1,3-Bis(Acetamide)Imidazol-3-ium Bromide And 3-(Acetamide)-1-(3-Aminopropyl)-1h-Imidazol-3-ium Bromide. *Journal of Molecular Structure*, 1136 (Supplement C): 263-270.
- Uluçam G, 2017. Synthesis, Characterization and Biological Activities of 3-(2-Hydroxyethyl)-1-(3-Aminopropyl)-1Himidazole-3-ium Bromide. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18 (1): 49-54.
- Uluçam G, Turkyilmaz M, 2018. Synthesis, Structural Analysis, and Biological Activities of Some Imidazolium Salts. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2018: 1439810.
- Uluçam G, Okan SE, Aktaş Ş, Öğretmen GP, 2015. Characterization of dinaphthosulfoxide molecule. *Journal of Molecular Structure*, 1102: 146-152.
- Vela A, Gazquez JL, 1990. A relationship between the static dipole polarizability, the global softness, and the fukui function. *Journal of the American Chemical Society*, 112 (4): 1490-1492.

Morin'in Karbonik Anhidraz, Asetilkolinesteraz ve α -glikozidaz Enzimleri Üzerindeki İnhibisyon Etkileri

Cüneyt ÇAĞLAYAN^{1*}

ÖZET: Biyoaktif flavonoidler, insan için birçok biyolojik faydalar sağlayan gıdadaki en önemli fitokimyasallar olarak kabul edilir. Antioksidan, anti-bakteriyel, anti-kolinergik, anti-diyabetik, anti-mutajenik ve anti-enflamatuar özellikler gibi birçok farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Flavonoidlerin bir üyesi olan morin, nükleik asitler, enzimler ve proteinler ile etkileşime girerek birçok terapötik özellik sergiler. Bu çalışmada, doğal fenolik bir bileşik olarak morin, insan karbonik anhidraz (CA) izoformları I ve II (CA I ve II), asetilkolinesteraz (AChE) ve α -glikozidaz enzimlerine karşı inhibe edici etkiler göstermiştir. Bu fenolik bileşik, CA I, CA II, AChE ve α -glikozidaz enzimlerinin inhibisyonu için test edildi ve sırasıyla CA I için 31.89 ± 9.07 nM, CA II için 49.25 ± 12.85 nM, AChE için 184.67 ± 30.37 nM ve α -glikozidaz için 16.99 ± 4.40 nM Ki değerleri ile etkili inhibisyon profilleri gösterdi.

Anahtar kelimeler: Karbonik anhidraz, asetilkolin esteraz, α -glikozidaz, morin, enzim inhibisyonu

Inhibition Effects of Morin on Carbonic Anhydrase, Acetylcholinesterase and α -glycosidase Enzymes

ABSTRACT: Bioactive flavonoids are considered to be the most important phytochemicals in food that provide many biological benefits for human beings. They have many pharmacological activities that include antioxidant, anti-bacterial, anti-cholinergic, anti-diabetic, anti-mutagenic and anti-inflammatory properties. Morin, a member of flavonoids, exhibit many therapeutic properties by interacting with nucleic acids, enzymes and protein. In this study, morin as natural a phenolic compound showed inhibitory effects against human carbonic anhydrase (CA) isoforms I and II (CA I and II), acetylcholinesterase (AChE) and α -glycosidase enzymes. This phenolic compound was tested for the inhibition of CA I, CA II, AChE, and α -glycosidase enzymes and demonstrated efficient inhibition profiles with Ki value of 31.89 ± 9.07 nM for CA I, 49.25 ± 12.85 nM for CA II, 184.67 ± 30.37 nM for AChE, and 16.99 ± 4.40 nM for α -glycosidase, respectively.

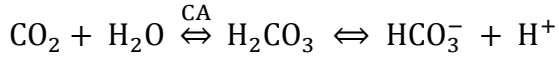
Key words: Carbonic anhydrase, acetylcholine esterase, α -glycosidase, morin, enzyme inhibition

¹Cüneyt ÇAĞLAYAN (Orcid ID: 0000-0001-5608-554X), Bingöl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı, Bingöl, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Cüneyt ÇAĞLAYAN, e-mail: ccaglayan@bingol.edu.tr

GİRİŞ

Karbonik anhidraz (CA; E.C.4.2.1.1) bütün organizmalarda bulunan ve çinko (Zn^{2+}) iyonu ihtiva eden bir metaloenzimdir. CA enzimi karbondioksit (CO_2) ve suyun (H_2O) geri dönüşümlü hidrasyonunu, bikarbonat (HCO_3^-) ve bir protona (H^+) katalizler (Çağlayan ve Gulcin, 2018; Taslimi ve ark., 2019).



CA enzimi karboksilasyon tepkimeleri dışında pH düzenleme, kemik gelişimi, vücut sıvısının dengelenmesi, kalsifikasyon, lipogenez, üre döngüsü, bikarbonat sentezi ve diğer pek çok fizyolojik olaylarda önemli roller oynamaktadır (Taslimi ve ark., 2018a; Türkan ve ark., 2018a). CA izoenzimleri α -, β -, γ -, δ -, ζ -, n - ve θ -CAs olmak üzere bağımsız yedi farklı gen ailesi tarafından kodlanır (Taslimi ve ark., 2017). α -CA izoformları lokalizasyonlarında ve doku dağılımlarında önemli ölçüde farklılık gösterir. Omurgalılarda, protozoalarda, alglerde, yeşil bitkilerin sitoplazmasında ve bazı bakterilerde bulunurlar. α -CA enziminin beş tanesi sitoplazmik (CA I, II, III, VII ve XIII), iki tanesi mitokondriyal (CA VA, VB), bir tanesi salgısal (CA VI), dört tanesi membrana bağlı (CA IV, IX, XII ve XIV) ve üç tanesi nonkatalitik (VIII, X, XI) olmak üzere 16 tane izoenzimi vardır (Gulçin ve ark., 2017; Taslimi ve ark., 2018b). Özellikle, son 60 yıldır CA inhibitörleri antiglokoma, diüretik ve anti-epileptik tedavileri için klinik olarak kullanılmaktadır (Çağlayan ve ark., 2018a).

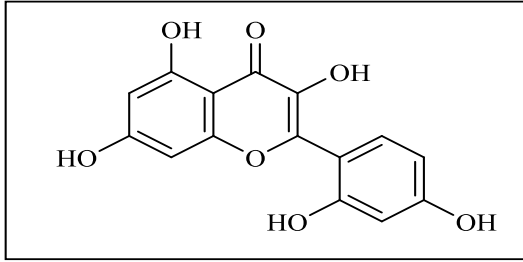
Alzheimer, nörodejeneratif bir hastalık olup özellikle yaşlı insanlarda sık görülen demansın nedenidir. Alzheimer hastalarında bilişsel yeteneklerde iyileşmenin olabilmesi için, asetilkolinesteraz (AChE) enzim aktivitesinin inhibitör bileşiklerle bloke edilmesi gerekir (Gulçin ve ark., 2017). Asetilkolin, bilişsel işlevlerin düzenlenmesinde rol oynayan en önemli nörotransmitter maddelerden biridir.

Asetilkolinesteraz (AChE; E.C.3.1.1.7) enzimi, beyin dokusunda asetilkolinin kolin ve asetat haline biyotransformasyonunu gerçekleştirir (Kuzu ve ark., 2018). Kolinesteraz inhibitörleri Alzheimer hastalığının semptomatik tedavisinde kullanılan ilaçlardır, çünkü kolinesterazların inhibe edilmesiyle, nörotransmitterlerin sinaptik seviyesinin artmasına neden olurlar. Bu yüzden doğal bitki kaynaklarından izole edilen antioksidan bileşiklerin kolinesterazları inhibe etmesi büyük önem arz etmektedir (Türkan ve ark., 2018b).

Bağırsak hücrelerinin fırçamsı yüzeyinde bulunan α -glikozidaz (E.C.3.2.1.20) enzimi karbonhidrat sindirimini kilit bir enzimdir. Bu enzim tip 2 diabetes mellitus hastalığında meydana gelen postprandiyal hipergliseminin modülasyonu için terapötik bir hedef olarak kabul edilmiştir (Xu ve ark., 2014). Akarboz ve vogliboz gibi ticari α -glikozidaz inhibitörleri, diyabetin tedavisi için kullanılmaktadır, ancak bağırsakta sindirilmemiş karbonhidrat birikimine, şişkinlik ve karın ağrısı gibi olumsuz yan etkilere neden olmaktadır (Zhang ve ark., 2011). Özellikle, bitkilerde bulunan fenolik bileşiklerin α -glikozidazın inhibisyonunda rol oynadığı tespit edilmiştir (McDougall ve ark., 2005).

Biyolojik sistemlerdeki antioksidanlar olarak rol oynayan flavonoidler, birçok meyve, sebze ve baharat türlerinde bulunan doğal fenolik bileşiklerdir (Kandemir ve ark., 2017a; Köksal ve ark., 2017). Bazı epidemiyolojik çalışmalar, flavonoidlerin antioksidan (Eldutar ve ark., 2017), anti-enflamatuar (Benzer ve ark., 2018), anti-diyabetik (Kandemir ve ark., 2017b), anti-otofajik (Çağlayan ve ark., 2018b) ve anti-apoptotik (Kaygusuzoglu ve ark., 2018) özellikler gösterdiğini kanıtlamıştır. Morin (3,5,7,2', 4'-pentahidroksiflavon), ilk olarak beyaz dut (*Morus alba L*) dallarından izole edilen bir biyoflavonoiddir. Bu sarı kristal polifenolik bileşik, badem, incir, çay, kırmızı şarap, çeşitli meyve ve sebzelerde bulunur

(Olonode ve ark., 2019). Morin'in en önemli avantajı, yüksek doz kullanımlarında bile toksisitesinin çok az olmasıdır. Yapılan bazı *in vivo* ve *in vitro* çalışmalarda morin'in antioksidan, antienflamatuar, antidiyabetik, antiapoptotik, ve anti-proliferatif etki gösterdiği bildirilmiştir (Gopal, 2013; Kim ve ark., 2010; Kuzu ve ark., 2018).



Şekil 1. Morin'in kimyasal yapısı

Bu çalışmada, doğal fenolik bir bileşik olan morin'in CA-I, CA-II, AChE ve α -glikozidaz enzim aktiviteleri üzerindeki *in vitro* inhibisyon etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

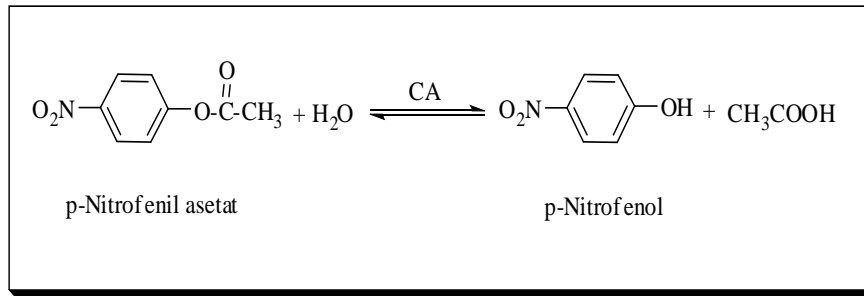
Deneyde kullanılan AChE, α -glikozidaz, morin hidrat, *p*-nitrofenilasetat, asetilkolin iyodit, 5,5'-dithio-bis(2-nitro-benzoic), *p*-nitrofenil-D-glikopiranosid ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich (St Louis, MO) şirketinden temin edildi. Tüm kinetik çalışmalar UV-1800 Shimadzu marka spektrofotometre ile (Kyoto, Japan) gerçekleştirilmiştir.

CA izoenzim saflaştırma ve inhibisyon çalışması

Bu bölümde, sefaro-4B-L-tirozin sülfanilamid afinite kromatografisi ile insan kanından CA-I ve CA-II izoenzimleri saflaştırılarak elde edildi. Deneyde kullanılan insan kanı Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Araştırma Hastanesi, Kan Merkezi'nden taze olarak temin edildi. Alınan kan örneklerinin eritrosit hücreleri kullanıldı. Elde edilen eritrositler, hacimlerinin yaklaşık 5 katı kadar buzlu su ile hemoliz edildikten sonra 4°C'de

13.000 rpm'de 30 dakika santrifüj yapıldı. Üst kısımda kalan süpernatant kullanılmak üzere alındı ve katı Tris ile pH 8.7'ye ayarlanarak sefaro-4B-L-tirozin sülfanilamid afinite kromatografi kolonuna tatbik edildi ve kolon 400 ml 25 mM Tris-HCl /22 mM Na₂SO₄ (pH: 8,7) çözeltisi ile yıkandı. Bu şekilde CA enzimi kolona tutunması sağlanıp diğer safsızlıkların uzaklaştırılması sağlandı. Sonra 1 M NaCl / 25 mM Na₂HPO₄ (pH:6.3) tamponu tatbik edilerek CA-I enzimi daha sonra 0.1 M NaCH₃COO / 0.5 M NaClO₄ (pH:5.6) çözeltisi kolona tatbik edilip CA-II enzimi elüe edildi. Peristaltik pompa yardımıyla elüatlar 3'er ml halinde tüplere alındı ve 280 nm'deki absorbanslarına bakıldı. Absorbans değerlerinin yüksek olduğu tüpler toplanarak diyaliz torbası içinde yaklaşık 3-4 saat 0.05 M Tris-SO₄ (pH:7.4) tamponuyla yıkandı (Huyut ve ark., 2017). Yıkama işlemi bittikten sonra enzim saflığının kontrolü için sodyum dodesilsülfat-poliakrilamid jel elektroforez (SDS-PAGE) tekniği kullanıldıktan sonra CA izoenzimleri deney için kullanıldı (Laemmli, 1970).

İnsan eritrositlerinden saflaştırılan CA-I ve CA-II izoenzimlerinin aktiviteleri üzerine morin'in inhibisyon etkileri *in vitro* şartlarda esteraz metodu ile belirlendi. Bu metodun prensibi CA enzim varlığında substrat olarak kullanılan *p*-nitrofenilasetatın 348 nm'de *p*-nitrofenol veya *p*-nitrofenolata hidroliz olması esasına dayanır (Verpoorte ve ark., 1967). İnhibisyon çalışması için sabit substrat konsantrasyonunda morin'in beş farklı inhibitör konsantrasyonu kullanılarak enzimin aktivitesini yarıya düşüren inhibitör konsantrasyonu (IC₅₀) değerleri % Aktivite-[I] grafikleri çizilerek belirlendi. Daha sonra CA-I ve CA-II izoenzimleri için üç farklı sabit inhibitör konsantrasyonunda V-[S] değerleri belirlenerek her bir inhibitör için ayrı ayrı 1/V-[1/S] değerleri hesaplanıp, Lineweaver-Burk grafikleri çizilerek Ki değerleri ve inhibisyon tipleri hesaplandı (Lineweaver ve Burk, 1934).

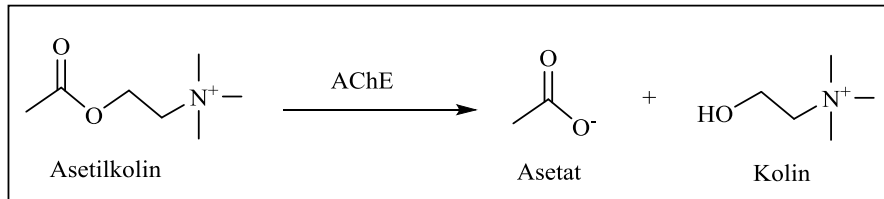


Şekil 2. p-Nitrofenilasetatın p-nitrofenole dönüşümünü sağlayan enzimatik reaksiyon

AChE enzim aktivitesi tayini ve inhibisyon çalışması

AChE, asetiltiyokolinin asetat ve tiyokoline parçalanması reaksiyonunu katalizleyen bir enzimdir. AChE aktivitesi, tiyokolin ile 5,5'-dithio-bis(2-nitro-benzoic)

DTNB arasındaki reaksiyonun sonucunda oluşan 5-tiyo-2-nitrobenzoik asidin verdiği sarı rengin yoğunluğunun, 412 nm dalga boyunda spektrofotometrik ölçülmesi esasına dayanır. AChE enzim aktivitesi Ellman metoduna göre ölçüldü (Ellman ve ark., 1961).



Şekil 3. Asetilkolinin asetat ve koline dönüşümünü sağlayan enzimatik reaksiyon

α -glukozidaz enzim aktivitesi tayini ve inhibisyon çalışması

Substrat olarak p-nitrofenil-D-glikopiranosid kullanılan α -glukozidaz enzim aktivitesi Tao ve arkadaşlarının prosedürüne göre spektrofotometrik yöntemle 405 nm'de gerçekleştirildi (Tao ve ark., 2013). CA-I ve CA-II izoenzimleri ve AChE enzimi için kullanılan inhibisyon çalışmaları α -glukozidaz enzimi içinde kullanıldı.

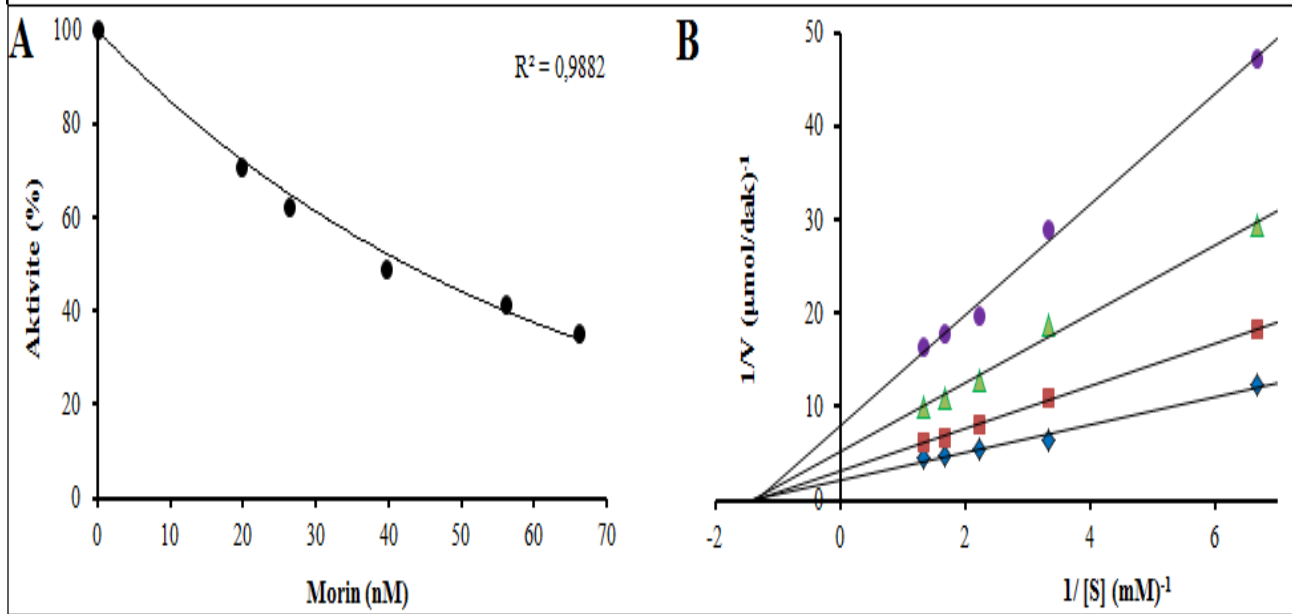
BULGULAR VE TARTIŞMA

CA izoenzimleri glokoma, epilepsi ve bazı tümör çeşitleri gibi birtakım rahatsızlıkların tedavisi veya önlenmesi için tasarlanan farmakolojik ajanların ilginç hedeflerdir. Bu nedenle doğal ve vücuda herhangi bir yan etkisi olmayan doğal fenolik bileşiklerin CA enzim

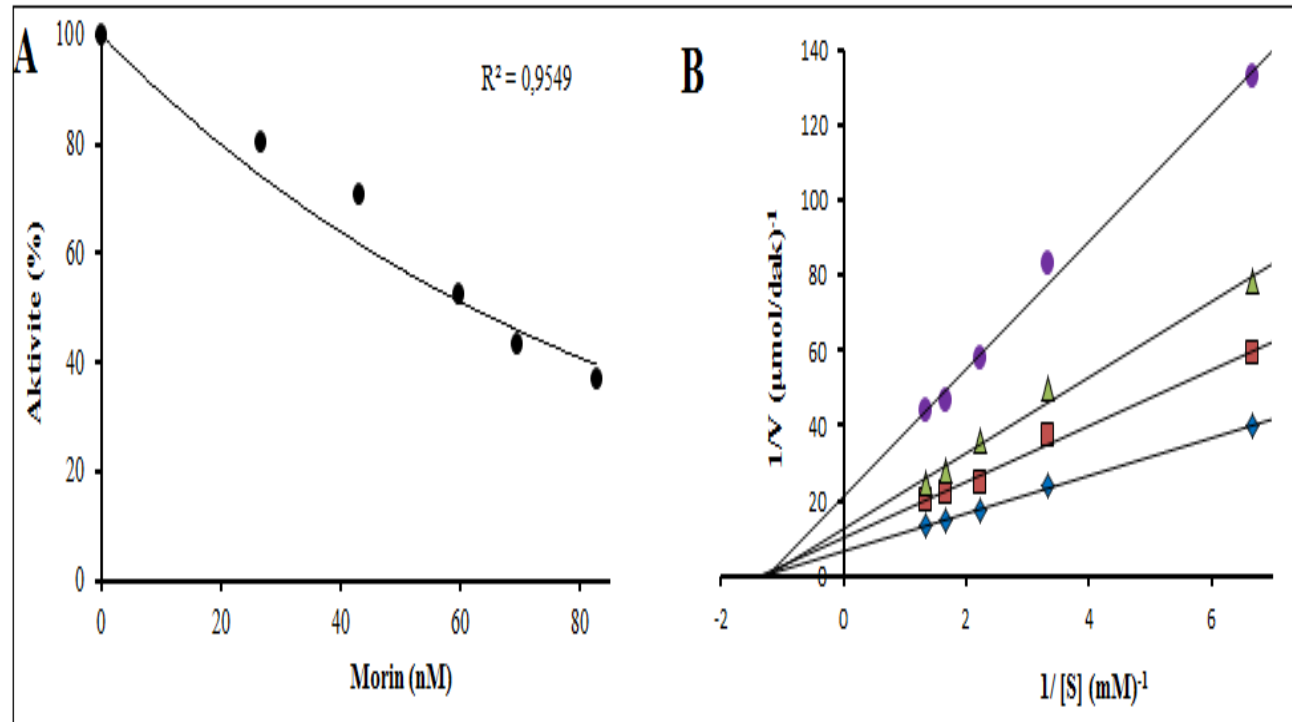
aktivitelerini inhibe etmeleri büyük önem arz etmektedir. Birçok doğal ve sentetik madde, enzim aktivitelerini değiştirerek düşük konsantrasyonlarda bile canlı metabolizmasını etkileyebilir (Gülçin ve ark., 2016). Fenol, katekol, rezorsinol, hidrokinon, pirogallol ve kuersetin gibi bazı antioksidan fenolik ve polifenolik bileşiklerin CA-I ve CA-II izoenzim aktivitelerini inhibe edici özellikleri daha önce incelenmiştir (Topal ve Gülçin, 2014). Ayrıca daha önce yaptığımız bir çalışmada krisin, karvakrol, hesperidin, naringin ve zingeron gibi aktif doğal fenolik bileşiklerin CA-I izoenzim aktivitesi üzerine Ki sabiti değerleri 3.70 nM – 79.66 nM aralığında, CA-II izoenzim aktivitesi üzerine Ki sabiti değerleri 2.98 nM – 84.88 nM aralığında inhibisyon etkisi göstermiştir (Taslimi ve ark., 2017).

Yapılan çalışmada doğal bir fenolik bileşik olan morin'in CA-I ve CA-II izoenzim aktiviteleri üzerine inhibisyon etkileri incelenmiş olup sonuçlar nM seviyede tespit edilmiştir. Enzimlerin sonuçları ve inhibisyon tipleri şekil 4 ve 5 gösterilmiştir. CA-I izoenziminin IC_{50}

değeri 43.31 nM ve K_i sabiti 31.89 ± 9.07 nM aralığında iken, CA-II izoenziminin IC_{50} değeri 63.00 nM ve K_i sabiti 49.25 ± 12.85 nM aralığında olduğu çizelge 1'de gösterildiği gibi belirlenmiştir.



Şekil 4. Morin'in CA-I izoenzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi A) IC_{50} grafiği B) K_i grafiği



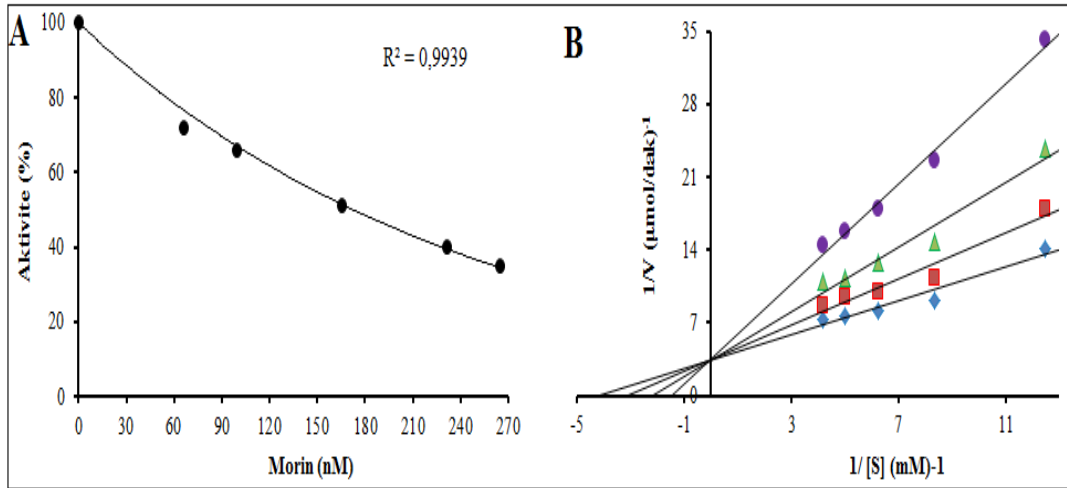
Şekil 5. Morin'in CA-II izoenzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi A) IC_{50} grafiği B) K_i grafiği

Çizelge 1. Morin'in CA-I ve CA-II izoenzimleri üzerinde inhibisyon etkisini gösteren IC₅₀ değeri ve K_i sabitleri

Morin'in inhibisyon etkisi	IC ₅₀ (nM)	K _i (nM)	İnhibisyon tipi
CA-I	43.31	31.89 ± 9.07	Yarışmasız
CA-II	63.00	49.25 ± 12.85	Yarışmasız

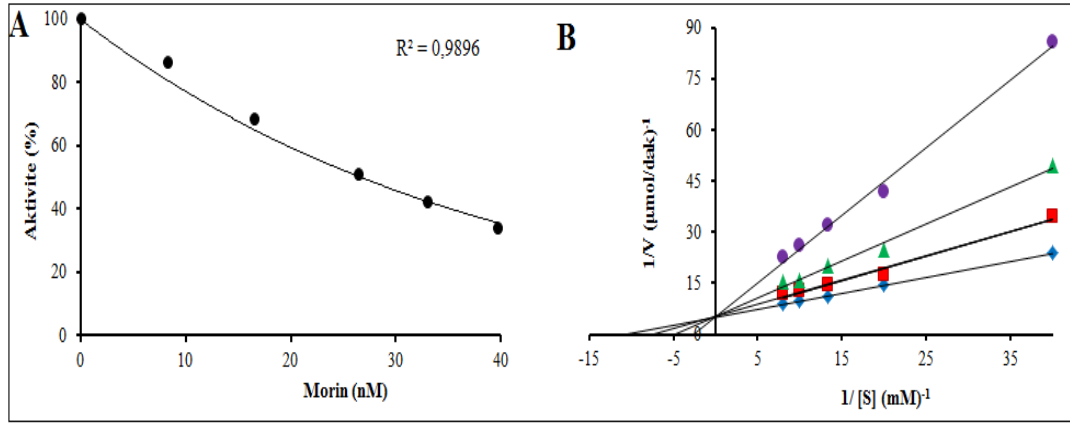
AChE inhibitörleri, hem periferik sinir sisteminde hem de merkezi sinir sisteminde bir nörotransmitter olarak fonksiyon gören asetilkolinin normal parçalanmasını engelleyen ilaçlar olarak bilinirler (Topal ve ark., 2017). Bu ilaçların en önemli kullanım alanları genelde, Alzheimer hastalarında demans tedavisi içindir. Yapılan bazı çalışmalarda bu inhibitör ilaçların Alzheimer hastalığı olan insanların beyinlerindeki asetilkolin miktarını azalttığı kaydedilmiştir. Özellikle, galantamin ve takrin

gibi doğal bitkilerden izole edilen AChE inhibitörleri Alzheimer hastalığının farmakoterapötik tedavilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Taslami ve ark., 2017). Bu yüzden yapılan çalışmada doğal bir madde olan morin'in AChE enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkileri incelenmiş ve nM seviyede inhibisyon gözlenmiştir. AChE enziminin IC₅₀ değeri 173.25 nM ve K_i sabiti 184.67 ± 30.37 nM aralığında olduğu şekil 6 ve çizelge 2'de belirlenmiştir.

**Şekil 6.** Morin'in AChE enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi A) IC₅₀ grafiği B) K_i grafiği

İnce bağırsağın fırçamsı kenarlarında bulunan α -glikozidaz enzimleri, karbonhidrat moleküllerinin katalizinden sorumludur. İnsanlarda α -glikozidazın inhibe edilmesi, tip-2 diyabette hiperglisemiyi kontrol etmenin etkili bir yolu olabileceği düşünülmektedir (Aksu ve ark., 2018). α -glikozidaz inhibitörleri karbonhidrat sindirimini geciktirebilir ve genel karbonhidrat sindirim süresini uzatarak yemekten sonra yüksek kan şekeri miktarlarını azaltmaya yardımcı olabilir. α -glikozidaz inhibitörleri arasında miglitol, vogliboz ve

akarboz klinik çalışmalarda tip-2 diyabetes mellitus için birinci basamak tedaviler olarak bilinirler. Ayrıca, α -glikozidaz inhibitörleri obezite ve lizozomal depolanma hastalıklarında terapötik potansiyele sahip oldukları rapor edilmiştir (Aktaş ve ark., 2019). Mevcut çalışmada morin'in α -glikozidaz enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkileri nM seviyede gözlenmiştir. α -glikozidaz enziminin IC₅₀ değeri 26.65 nM ve K_i sabiti 16.99 ± 4.40 nM aralığında olduğu şekil 7 ve çizelge 2'de belirlenmiştir.



Şekil 7. Morin'in α -glikozidaz enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi A) IC_{50} grafiği B) K_i grafiği

Çizelge 2. Morin'in AChE ve α -glikozidaz enzimleri üzerinde inhibisyon etkisini gösteren IC_{50} değeri ve K_i sabitleri

Morin'in inhibisyon etkisi	IC_{50} (nM)	K_i (nM)	İnhibisyon tipi
AChE	173.25	184.67 ± 30.37	Yarışmalı
α -glikozidaz	26.65	16.99 ± 4.40	Yarışmalı

SONUÇ

Doğal fenolik bir bileşik olan morin'in AChE, α -glikozidaz, CA I ve II enzimleri üzerine inhibisyon etkileri incelenmiş olup, bu enzimlere karşı nanomolar inhibisyon olduğunu tespit edilmiştir. Ayrıca, morinin antidiyabetik, antikolinerjik ve antiepileptik özellikler gösterebileceği söyleyebilmek için ileri düzey çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yaptıkları katkılardan dolayı Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. İlhami Gülçin ve Veteriner Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Fatih Mehmet Kandemir'e teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Aksu K, Akıncıoğlu H, Akıncıoğlu A, Göksu S, Tümer F, Gülçin İ, 2018. Synthesis of novel sulfamides incorporating phenethylamines and determination of their inhibition profiles against some metabolic enzymes. *Archiv der Pharmazie*, 351(9): 1800150.

Aktaş A, Celepci DB, Kaya R, Taslimi P, Gök Y, Aygün M, Gülçin İ, 2019. Novel morpholine liganded Pd-based N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization, crystal structure, antidiabetic and anticholinergic properties. *Polyhedron*, 159: 345-354.

Benzer F, Kandemir FM, Kucukler S, Comaklı S, Caglayan C, 2018. Chemoprotective effects of curcumin on doxorubicin-induced nephrotoxicity in wistar rats: by modulating inflammatory cytokines, apoptosis, oxidative stress and oxidative DNA damage. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 124(5): 448-457.

Caglayan C, Demir Y, Kucukler S, Taslimi P, Kandemir FM, Gulçin İ, 2018a. The effects of hesperidin on sodium arsenite-induced different organ toxicity in rats on metabolic enzymes as antidiabetic and anticholinergics potentials: A biochemical approach. *Journal of Food Biochemistry*, e12720.

Caglayan C, Gulçin İ, 2018. The toxicological effects of some avermectins on goat liver carbonic anhydrase enzyme. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32(1): e22010.

- Caglayan C, Temel Y, Kandemir FM, Yildirim S, Kucukler S, 2018b. Naringin protects against cyclophosphamide-induced hepatotoxicity and nephrotoxicity through modulation of oxidative stress, inflammation, apoptosis, autophagy, and DNA damage. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21): 20968-20984.
- Eldutar E, Kandemir FM, Kucukler S, Caglayan C, 2017. Restorative effects of Chrysin pretreatment on oxidant-antioxidant status, inflammatory cytokine production, and apoptotic and autophagic markers in acute paracetamol-induced hepatotoxicity in rats: An experimental and biochemical study. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31: e21960.
- Ellman GL, Courtney KD, Andres JV, Featherstone RM, 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical pharmacology*, 7(2): 88-95.
- Gopal JV, 2013. Morin hydrate: Botanical origin, pharmacological activity and its applications: A mini-review. *Pharmacognosy Journal*, 5: 123-126.
- Gülçin İ, Abbasova M, Taslimi P, Huyut Z, Safarova L, Sujayev A, Farzaliyev V, Beydemir Ş, Alwasel SH, Supuran CT, 2017. Synthesis and biological evaluation of aminomethyl and alkoxymethyl derivatives as carbonic anhydrase, acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32: 1174-1182.
- Gülçin İ, Scozzafava A, Supuran CT, Koksal Z, Turkan F, Çetinkaya S, Bingöl Z, Huyut Z, Alwasel SH, 2016. Rosmarinic acid inhibits some metabolic enzymes including glutathione S-transferase, lactoperoxidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31: 1698-1702.
- Huyut Z, Beydemir Ş, Gülçin İ, 2017. Inhibition properties of some flavonoids on carbonic anhydrase I and II isoenzymes purified from human erythrocytes. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31: e21930.
- Kandemir FM, Kucukler S, Eldutar E, Caglayan C, Gülçin I, 2017a. Chrysin protects rat kidney from paracetamol-induced oxidative stress, inflammation, apoptosis, and autophagy: A Multi-biomarker approach. *Scientia pharmaceutica*, 85(1): 4.
- Kandemir FM, Ozkaraca M, Küçükler S, Caglayan C, Hanedan B, 2017b. Preventive effects of hesperidin on diabetic nephropathy induced by streptozotocin via modulating TGF- β 1 and oxidative DNA damage. *Toxin reviews*, 37(4): 287-293.
- Kaygusuzoglu E, Caglayan C, Kandemir FM, Yildirim S, Kucukler S, Kılınc MA, Saglam YS, 2018. Zingerone ameliorates cisplatin-induced ovarian and uterine toxicity via suppression of sex hormone imbalances, oxidative stress, inflammation and apoptosis in female wistar rats. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 102: 517-530.
- Kim JM, Lee EK, Park G, Kim MK, Yokozawa T, Yu BP, Chung HY, 2010. Morin modulates the oxidative stress-induced NF- κ B pathway through its anti-oxidant activity. *Free radical research*, 44(4): 454-461.
- Köksal E, Bursal E, Gülçin İ, Korkmaz M, Çağlayan C, Gören AC, Alwasel SH, 2017. Antioxidant activity and polyphenol content of Turkish thyme (*Thymus vulgaris*) monitored by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *International Journal of Food Properties*, 20(3): 514-525.
- Kuzu M, Kandemir FM, Yildirim S, Kucukler S, Caglayan C, Turk E, 2018. Morin attenuates doxorubicin-induced heart and brain damage by reducing oxidative stress, inflammation and apoptosis. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 106: 443-453.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American chemical society*, 56(3): 658-666.

- McDougall GJ, Shpiro F, Dobson P, Smith P, Blake A, Stewart D, 2005. Different polyphenolic components of soft fruits inhibit α -amylase and α -glucosidase. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(7): 2760-2766.
- Olonode ET, Aderibigbe AO, Adeoluwa OA, Eduviere AT, Ben-Azu B, 2019. Morin hydrate mitigates rapid eye movement sleep deprivation-induced neurobehavioural impairments and loss of viable neurons in the hippocampus of mice. *Behavioural brain research*, 356: 518-525.
- Tao Y, Zhang Y, Cheng Y, Wang Y, 2013. Rapid screening and identification of α -glucosidase inhibitors from mulberry leaves using enzyme-immobilized magnetic beads coupled with HPLC/MS and NMR. *Biomedical Chromatography*, 27(2): 148-155.
- Taslimi P, Caglayan C, Gulcin İ, 2017. The impact of some natural phenolic compounds on carbonic anhydrase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and α -glycosidase enzymes: An antidiabetic, anticholinergic, and antiepileptic study. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31: e21995.
- Taslimi P, Caglayan C, Farzaliyev V, Nabiyev O, Sujayev A, Turkan F, Kaya R, Gulcin İ. 2018a. Synthesis and discovery of potent carbonic anhydrase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and α -glycosidase enzymes inhibitors: The novel N, N'-bis-cyanomethylamine and alkoxyethylamine derivatives. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32: e22042.
- Taslimi P, Osmanova S, Caglayan C, Turkan F, Sardarova S, Farzaliyev V, Sujayev A, Sadeghian N, Gulcin İ, 2018b. Novel amides of 1, 1-bis-(carboxymethylthio)-1-arylethanes: Synthesis, characterization, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase inhibitory properties. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32: e22191.
- Taslimi P, Kandemir FM, Demir Y, İleritürk M, Temel Y, Caglayan C, Gulcin, İ. 2019. The antidiabetic and anticholinergic effects of chrysin on cyclophosphamide-induced multiple organ toxicity in rats: Pharmacological evaluation of some metabolic enzyme activities. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, e22313.
- Topal F, Gulcin I, Dastan A, Guney M, 2017. Novel eugenol derivatives: Potent acetylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitors. *International Journal of Biological Macromolecular*, 94: 845-851.
- Topal M, Gulcin İ, 2014. Rosmarinic acid: a potent carbonic anhydrase isoenzymes inhibitor. *Turkish journal of chemistry*, 38: 894-902.
- Türkan F, Huyut Z, Taslimi P, Gulcin İ, 2018a. The in vivo effects of cefazolin, cefuroxime, and cefoperazon on the carbonic anhydrase in different rat tissues. *J Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32: e22041.
- Türkan F, Huyut Z, Taslimi P, Gulcin İ, 2018b. The effects of some antibiotics from cephalosporin groups on the acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase enzymes activities in different tissues of rats. *Archives of physiology and biochemistry*, 1-7.
- Verpoorte JA, Mehta S, Edsall JT, 1967. Esterase activities of human carbonic anhydrases B and C. *Journal of Biological Chemistry*, 242(18): 4221-4229.
- Xu P, Wu J, Zhang Y, Chen H, Wang Y, 2014. Physicochemical characterization of puerh tea polysaccharides and their antioxidant and α -glycosidase inhibition. *Journal of Functional Foods*, 6: 545-554.
- Zhang L, Hogan S, Li J, Sun S, Canning C, Zheng SJ, Zhou K, 2011. Grape skin extract inhibits mammalian intestinal α -glucosidase activity and suppresses postprandial glycemic response in streptozocin-treated mice. *Food Chemistry*. 126: 466-471.

Lipoksigenaz Enziminin Sığır Karaciğerinden Kısmi Saflaştırılması, Karakterizasyonu, Salisilik Asitin ve Bazı Flavonların Enzim Üzerine Etkileri

Arzu ÖZTÜRK KESEBİR¹, Deryanur KILIÇ¹, Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU^{1*}

ÖZET: Lipoksigenaz (EC 1.13.11.34.; LOX) enzimleri; iki ya da daha fazla doymamış bağ bulunduran yağ asitlerine oksijen katarak oksitleyen, yapısında hem grubu olmayan demir taşıyıcı dioksigenazlardır. Gelişmiş bitkilerde, memelilerde, ökoryatik alglerde, funguslarda, bazı bakterilerde de tanımlanmıştır. Hayvan dokularında, LOX 5, LOX 8, LOX 12 ve LOX 15 izoenzimlerinin bulunduğu doğrulanmıştır. Bu çalışmada, sığır karaciğerinden LOX enzimi % 30-50 doyumluk aralığında amonyum sülfat çöktürmesiyle kısmi saflaştırıldı. Karakterizasyon çalışmaları yapılarak, optimum iyonik şiddet değeri 0.5 mM, optimum pH değeri 4.0 ve optimum sıcaklık değeri 30 °C olarak belirlendi. LOX enzimi aktivitesi üzerinde salisilik asit, eupatorin, eupatilin ve gardenin A maddelerinin inhibisyon etkisini araştırmak üzere 5 farklı inhibitör konsantrasyonunda aktivite ölçümü yapılarak % Aktivite –[I] grafikleri çizildi, IC₅₀ değerleri bulundu. Salisilik asit için 1.43 µM, eupatorin için 0.46 µM, eupatilin için 0.15 µM ve gardenin A için 5.31 µM olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Lipoksigenaz, kısmi saflaştırma, karakterizasyon, inhibisyon.

Partial Purification and Characterization of Lipoxygenase Enzyme From Bovine Liver, Effects of Salicylic Acid and Some Flavons on the Enzyme

ABSTRACT: Lipoxygenase (EC 1.13.11.34; LOX) is a non-hem iron-bearing dioxygenase which converts oxygen into fatty acids containing two or more unsaturated bonds and converts them into fatty acid hydroperoxides. Lipoxygenase activity is described in developed plants, in mammals, in echolalia, in fungi, in bacteria. LOX 5, LOX 8, LOX 12 and LOX 15, the four-headed isoenzymes of LOX enzymes are commonly found in animal tissues. In this study, LOX enzyme from bovine liver was partially purified by precipitation of ammonium sulphate at 30-50% saturation. Characterization studies were carried out and the optimum ionic strength value was determined as 0.5 mM, optimum pH value was pH 4.0 and optimum temperature value was 30 °C. The inhibitory effect of salicylic acid, eupatorin, eupatilin and gardenin A on LOX enzyme was investigated. Inhibitory effect of salicylic acid, eupatorin, eupatilin and gardenin A on LOX enzyme was investigated. IC₅₀ values were calculated as 1.43 µM for salicylic acid, 0.46 µM for eupatorin, 0.15 µM for eupatilin and 5.31 µM for gardenin A.

Key words: Lipoxygenase, partial purification, characterization, inhibition.

¹ Arzu ÖZTÜRK KESEBİR (Orcid ID: 0000-0003-2603-7509), Deryanur KILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-9115-136X), Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-1877-3154), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU, e-mail: okufrevi@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Lipoksigenaz enzimleri (LOX; EC 1.13.11.34) bünyelerinde sülfür ve hem grubu içermeyen fakat demir içeren dioksigenaz enzimleridir. (Brash, 1999) Yağ asitlerinin bünyesindeki doymamış bağlara oksijen katarak hidroperoksit yapısı oluştururlar. (Sarı, 2006) Bitkilerde, hayvanlarda ve funguslarda bulunurlar. (Sacan ve Turhan, 2014).

Bütün LOX enzimlerinin katalizlediği ortak reaksiyon cis, cis-1,4 pentadien yapısının oksitlenmesidir. Oluşan ürün cis ve trans çift bağı içerir ve bu çift bağ 234 nm dalga boyunda absorpsiyon vermektedir. Aktivite ölçümünde bu özellik kullanılmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda oksijen elektrodu kullanıldığı da görülmektedir. (Sarı, 2006)

Memelilerde bulunan LOX enzimi substratı genellikle araşidonik asit, bitkiler için linoleik asittir (Aparoy ve ark., 2008). Araşidonik asit metabolizma yolu prostaglandinler, tromboksanlar, lökotrienler, lipoksinler gibi güçlü biyolojik düzenleyicilerin üretildiği yoldur. (Parker, 1987; Samuelsson ve ark., 1987; Funk, 1996) Bu metabolik yol, memelilerde bulunan LOX enzimleri tarafından katalizlenir. Araşidonik asit metabolizmasının LOX ile gerçekleştirilen yolunda reaktif oksijen türleri (ROS) denilen maddeler oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan diğer araşidonik asit metabolitleri ve ROS maddeleri, tümör oluşumuna ya da iltihaplanmaya sebep olabilmektedir. (Juntachote ve Berghofer, 2005)

LOX enzimleri iltihaba sebep olan hastalıklar, kardiyovasküler, metabolik rahatsızlıklar ve Alzheimer gibi sinir hasarlarına bağlı hastalıklarla alakalı olduğu düşünülmektedir. (Iversen ve Kragbella, 2000; Khanna ve ark., 2003; Dobrian ve ark., 2006; Moreno, 2009; Dobrian ve ark., 2011) Ayrıca insan akciğer, meme, prostat ve kolon kanseri ile de ilişkilerinin olduğu düşünülmektedir. (Samuelsson ve ark., 1987) İnsan sağlığı ile bu

kadar ilişkili olan LOX enzimlerinin inhibitörleri ve bu inhibitörlerin keşfi oldukça önemlidir (Kelavkar, 2014).

Birçok LOX enzimi inhibitörü mevcuttur ve ticari olarak hazırlanıp eczanelerde satılmaktadır. (Misra ve ark., 2013) Fakat yan etkileri sebebiyle bu inhibitörlerin kullanımı ya yasaklanmış ya da sınırlandırılmıştır (Charlier ve Michaux, 2003).

LOX enzimi birçok bitki ve gıda yapısında da bulunmaktadır. Bitkide aroma verici olarak aldehit yapıda uçucu bileşiklerin bulunması; LOX enzimi aktivitesi sonucu yağ asidi, vitamin ve minerallerin parçalanmasına, tat ve koku bozukluğuna neden olabilmektedir. Gıda sanayinde bu durum ürünün raf ömrünü de kısaltmaktadır. (Min ve ark., 2003) Bu nedenle LOX enzimi aktivitesinin ortadan kaldırılması oldukça önemlidir. Domates suyu ile yapılan bir çalışmada LOX enziminin 40 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda aktivite kaybetmediği; 50°C civarında yaklaşık 10 dakika ısıtma ile enzimin aktivite kaybetmeye başladığı ve 60°C'nin üzerinde ise aktivitenin geri dönüşümsüz yok olduğu görülmüştür. (Rodrigo ve ark., 2007) Bu da LOX enziminin sağlık sektöründe olduğu gibi gıda sektöründe de oldukça önemli bir enzim olduğunu ve karakterizasyonu ile inhibisyonunun araştırılması gerektiğini göstermektedir.

Bu çalışmada sığır karaciğerinden kısmi saflaştırma yolu ile elde edilen LOX enziminin karakterizasyonu ve bazı maddelerin enzim aktivitesi üzerindeki inhibe edici etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Sığır Karaciğer Dokusu ve Kimyasalların Temini

Çalışmada kullanılan sığır karaciğer dokusu Erzurum'da yerel kasaplardan, kimyasallar ise Merck, Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

Homojenat Hazırlama

Sığır karaciğer dokusu önce çok küçük parçalar halinde kesildi, daha sonra sıvı azot ile hücre parçalaması gerçekleştirildi. Un haline gelinceye kadar sıvı azot ile muamele etmeye devam edildi. Parçalanmış dokular 50 mM Tris-HCl (pH 7,5) tamponuna alındı, 30 dakika kadar manyetik karıştırıcıda 4°C'de karıştırıldıktan sonra 13 000 xg 4°C'de 60 dakika santrifüj edildi. Süpernatant alınarak kısmi saflaştırma işlemine geçildi.

Amonyum Sülfat Çöktürmesi

Çalışmada % 0-20, %20-30, %30-40, %40-50, %50-60 amonyum sülfat doygunluk aralığında LOX enzimi arandı ve %30-50 aralığında çöktüğü tespit edildi (Jaenicke,1984).

LOX Enzimi Aktivite Ölçümü

Aktivite ölçümünde substrat olarak kullanılan linoleik asidin pH 6.5 olan fosfat tamponu içinde 234 nm dalga boyunda verdiği absorpsiyon değişimi kullanılmıştır. Bu işlem için önce substrat çözeltisi, 5 mL metil alkol içinde 0.04 mM linoleik asit çözülerek hazırlandı. 3 mL 5 mM pH 6.5 fosfat tamponu, 90 µL substrat çözeltisine eklenerek 20°C sıcaklıkta 5 dakika inkübe edildi. Bu çözelti içerisine 30 µL enzim eklenerek 3 dakika boyunca absorpsiyon değişimi gözlemlendi (Sarı, 2006) Enzim ünitesi, optimal şartlarda 1 dakikada 1 µmol substratı ürüne dönüştüren enzim miktarı olarak tanımlandı.

Optimum İyonik Şiddet

Sığır karaciğer dokusundan kısmi saflaştırılan LOX enziminin optimum iyonik şiddet değerini bulmak amacıyla 0.25 mM ile 25 mM aralığında pH 6.5 olan fosfat tamponu ile aktivite ölçümü gerçekleştirildi ve optimum iyonik şiddet değeri 0.5 mM olarak tespit edildi.

Optimum pH

Optimum pH çalışması için 0.5 mM pH'sı 4.0-5.0 aralığında asetat, 5.0-8.0 aralığında K-

fosfat, ve 8.0-9.0 arasında Tris-HCl tamponları kullanılarak aktivite ölçümü gerçekleştirildi ve optimum pH değeri 4.0 olarak tespit edildi.

Optimum sıcaklık

Optimum sıcaklık çalışması için 0.5 mM pH 4.0 asetat tamponu kullanılarak 0°C ile 40°C aralığında ölçümler gerçekleştirildi ve optimum sıcaklık değeri 30°C olarak tespit edildi.

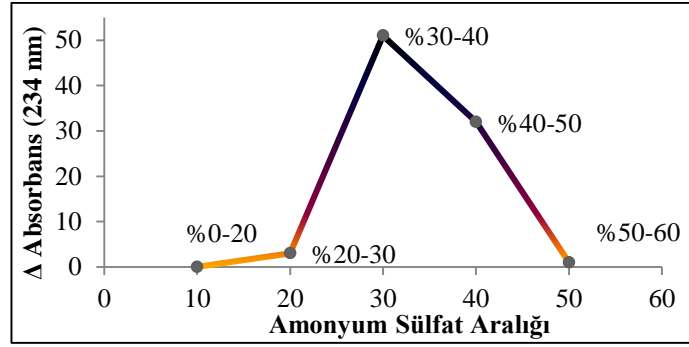
İnhibisyon Çalışmaları

Sığır karaciğerinden kısmi saflaştırma yöntemi ile elde ettiğimiz LOX enziminin aktivitesi üzerine bazı maddelerin inhibisyon etkisini araştırıldı. Bu amaçla salisilik asit, eupatilin, eupatorin ve gardenin A bileşiklerinin farklı konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanıp küvet ortamına eklendi ve aktivite ölçümleri değerlendirildi ve % Aktivite-[Bileşik] grafikleri çizildi. Bu grafikler Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir. İnhibisyon etkisi gösteren maddeler için grafiklerden IC₅₀ değerleri hesaplandı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sığır karaciğer dokusundan amonyum sülfat çöktürmesi yolu ile kısmi saflaştırılması gerçekleştirilen LOX enziminin karakterizasyon çalışmalarında; optimum iyonik şiddet, optimum pH ve optimum sıcaklık değerleri araştırılmıştır.

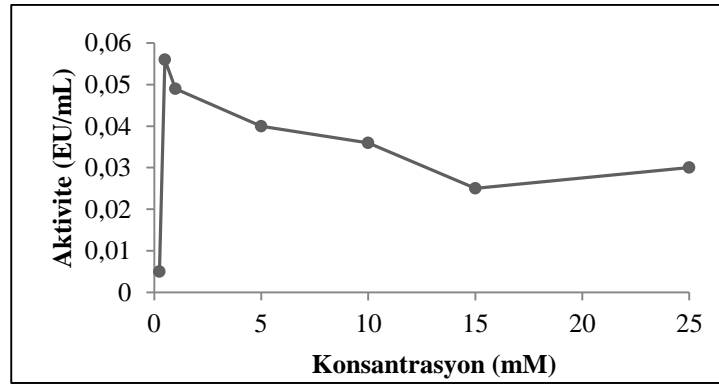
Sığır karaciğeri sıvı azotla homojenize edildikten sonra amonyum sülfatla çöktürme işlemi yapılmış, elde edilen sonuç ile ilgili grafik Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre enzimin bulunduğu amonyum sülfat aralığı %30-50 olarak bulunmuştur. Kuo ve arkadaşlarının muz yaprağı ile yaptıkları çalışmada, LOX enzimi amonyum sülfat çöktürmesi yöntemi ile saflaştırılmış ve %25-50 aralığında çöktüğü tespit edilmiştir.(Kuo ve ark., 2006) Yaptığımız çalışma ile paralel sonuç buldukları görülmektedir.



Şekil 1. Lipoksigenaz enziminin amonyum sülfat çöktürmesi sonucu

Enzimi optimum iyonik şiddet değerini bulmak amacıyla 0.25 mM ile 25 mM aralığında pH 6.5 olan fosfat tamponu ile aktivite ölçümü gerçekleştirildi ve optimum iyonik şiddet değeri

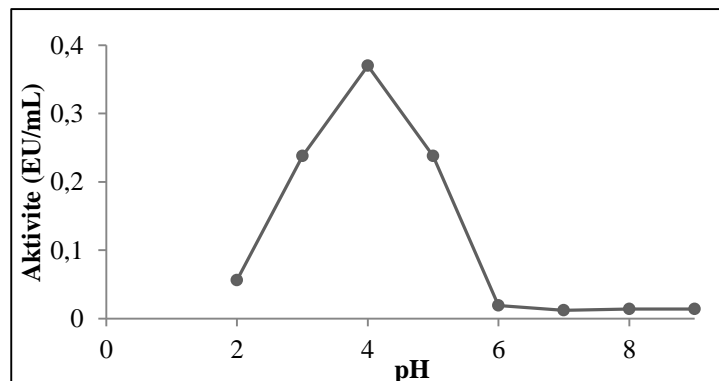
0.5 mM olarak tespit edildi (Şekil 2). Buna göre LOX enzimi 0.5 mM gibi düşük konsantrasyonlarda çok daha etkili çalışmaktadır.



Şekil 2. Sığır karaciğer dokusundan saflaştırılan LOX enzimi için optimum iyonik şiddet grafiği

Enzimin optimum pH değeri ölçümü ile ilgili sonuçlar Şekil 3'te verilmiş, bu değer pH 4.0 olarak belirlenmiştir. Kuo ve arkadaşları optimum pH değerini 6.2 ; Perez ve arkadaşları çöl trüf mantarı ile yaptıkları saflaştırma çalışmasında pH 7 ve Lu ve arkadaşlarının çalışmasında pH 7.5 olarak belirlendiği görülmüştür (Pérez-Gilabert ve ark., 2005; Kuo

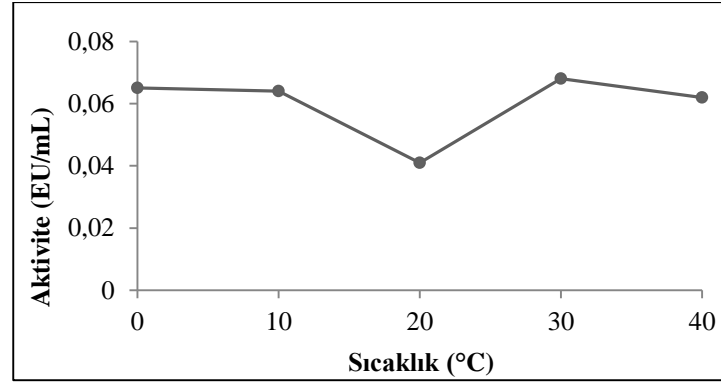
ve ark., 2006; Lu ve ark., 2013) Bu sonuçlar sığır karaciğer dokusundan elde edilen LOX enziminin optimum pH değerinin muz yaprağı, trüf mantarı ve rekombinant üretim ile elde edilen LOX enzimlerinde olduğu gibi bazik değil, asidik ortamda daha iyi çalıştığını göstermektedir.



Şekil 3. Sığır karaciğer dokusundan saflaştırılan LOX enzimi için optimum pH grafiği

Enzimin optimum sıcaklık değeri ölçümü ile ilgili sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. optimum sıcaklık değeri ise 30 °C olarak tespit edilmiştir. Kuo ve arkadaşlarının çalışmalarında optimum sıcaklık değeri 40 °C, Lu ve arkadaşlarının elde ettikleri rekombinant LOX enzimi ile yaptıkları çalışmalarında ise optimum sıcaklık değeri 25°C

olarak belirlenmiştir. (Kuo ve ark., 2006; Lu ve ark., 2013) Bu da rekombinant üretimde optimum sıcaklık değerinde değişikliğe sebep olabileceğini, öte yandan Kuo ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile paralel bir sonuç elde ettiğimizi göstermektedir.

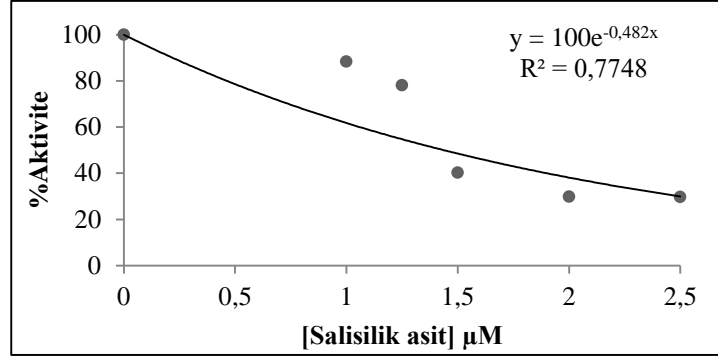


Şekil 4. Sığır karaciğer dokusundan saflaştırılan LOX enzimi için optimum sıcaklık grafiği

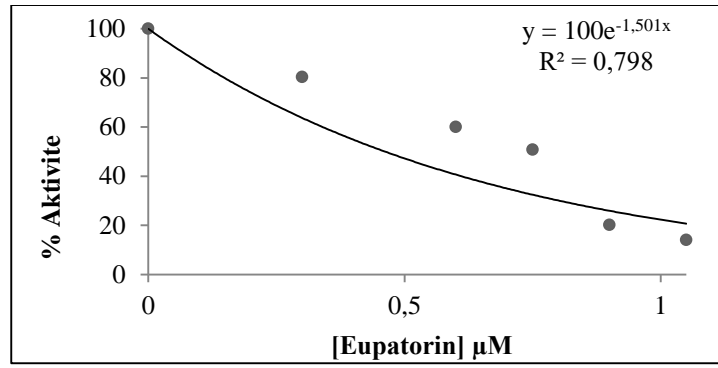
LOX enzimi inhibisyon çalışmaları için salisilik asit, eupatorin, eupatilin, gardenin A maddeleri kullanılmıştır. LOX enzimi ile ilgili yapılan çalışmalar kontrol edildiği zaman genellikle doğal ürünlerin inhibisyonunun incelendiği görülmektedir. Kanser ile ilgisini açıkladığımız LOX enziminin aktivitesini azaltıcı ya da durdurucu gıdalar araştırılmaktadır. Örneğin Khan ve arkadaşları *Polygonatum verticillatum* (Mührüsüleyman) bitki özütü ile yaptığı çalışmada sulu fraksiyonlar ile hazırladığı özüt için IC₅₀ değerini 109 ug.mL⁻¹; etil asetat ile hazırladığı özüt için IC₅₀ değeri 97 ug.mL⁻¹ olarak bulmuştur. (Khan ve ark., 2015) Yashanswinj ve arkadaşları ise susam türevlerinin LOX enziminin inhibisyonunda etkili olduğunu düşünmüş ve sesamol için IC₅₀ değerini 51.84

µM olarak bulmuştur. (Yashaswini ve ark., 2017)

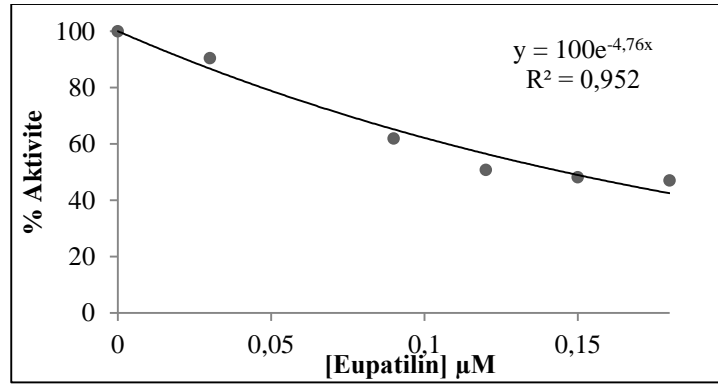
Bu çalışmada doğal maddeler olan kedi bıyığı otu, java çayı ve hint böbrek çayında bulunan eupatorin, pelin yaprağında bulunan eupatilin ve gardenin A maddelerini ve salisilik asidi seçildi. Çizilen % Aktivite- [I] grafikleri Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir. İnhibisyon etkisi gösteren maddeler için IC₅₀ değerleri hesaplanmıştır. Bu değer enzim aktivitesini yarıya indiren inhibitör miktarını gösterir. Elde edilen değerler kontrol edildiği zaman IC₅₀ değeri en düşük olan eupatilin maddesidir, bu sonuç inhibisyon etkisinin kullandığımız diğer maddelere kıyasla daha yüksek olduğunu gösterir. Yine IC₅₀ değerleri kontrol edildiğinde en düşük inhibe edici etkiyi gösteren maddenin gardenin A olduğu görülmektedir.



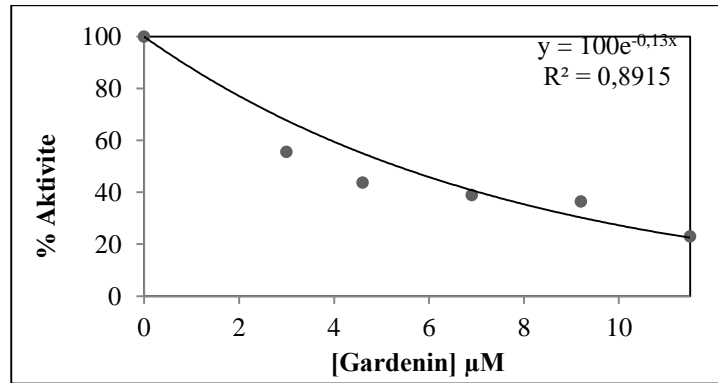
Şekil 5. LOX enziminin salisilik asit için %Aktivite- [I] grafiği



Şekil 6. LOX enziminin eupatorin için %Aktivite- [I] grafiği



Şekil 7. LOX Enzimi'nin eupatilin için %Aktivite- [I] grafiği



Şekil 8. LOX enziminin gardenin A için %Aktivite- [I] grafiği

SONUÇ

Yapılan çalışmaların toplu sonuçları Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. LOX enzimi karakterizasyon ve inhibisyon çalışma sonuçları

ÇALIŞMA TİPİ/İNİHİBİTÖRLER	SONUÇ
Optimum iyonik şiddet	0.50 mM
Optimum pH	4.0 (asetat)
Optimum sıcaklık	30°C
Salisilik asit	IC ₅₀ =1.43 mM
Eupatorin	IC ₅₀ =0.46 mM
Eupatilin	IC ₅₀ =0.145 mM
Gardenin A	IC ₅₀ =5.31mM

LOX enzimi hayvan/insan sağlığı ve gıda sanayisi için oldukça önemli bir enzimdir. Bu nedenle gösterdiği karakteristik özelliklerin ve inhibe edici maddelerin bilinmesi hem sağlık alanında hem de sanayi alanında büyüme ve karlılığa neden olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin 2015/357 numaralı Temel Araştırma Projesi kapsamında verdikleri desteklerden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Aparoy P, Reddy RNL, Gurupsarad MR, Reddy P, Reddanna, 2008. Homology modeling of 5-lipoxygenase and hints for better inhibitor design. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 22: 611–619.

Brash AR, 2015. Catalysis, and acquisition of substrate lipoxygenases: occurrence, functions. *Journal of Biological Chemistry*, 274: 23679-23682.

Charlier C, Michaux C, 2003. Dual inhibition of cyclooxygenase-2 (COX- 2) and 5-lipoxygenase (5-LOX) as a new strategy to provide safer non-steroidal anti-inflammatory drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38: 645-659.

Dobrian AD, Lieb DC, Cole BK, Taylor-Fishwick DA, 2011. Functional and pathological roles of the 12- and 15-lipoxygenases. *Progress in Lipid Research.*, 50: 115-131.

Funk CD, 1996. The molecular biology of mammalian lipoxygenases and the quest for eicosanoid functions using lipoxygenase-deficient mice. *Biochimica et Biophysica Acta.*,1304: 65-84.

Iversen L, Kragbella K, 2000. Arachidonic acid metabolism in skin health and disease. *Prostaglandins Other Lipid Mediators*, 63: 25-42.

Jaenicke, L, 1984 Einführung in die Praxis des Biochemikers, Institut für Biochemie, Universität zu Köln, Druck: Photostelle der Universitäts- und Stadtbibliothek Köln, 268-272

- Juntachote T, Berghofer E, 2005. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. *Food Chemistry*, 92: 193-202.
- Kelavkar UP, Cohen C, Kamitani H, Eling TE, Badr KF, 2000. Concordant induction of 15-lipoxygenase-1 and mutant p53 expression in human prostate adenocarcinoma: correlation with Gleason staging. *Carcinogenesis*, 21:1777-1787.
- Khan H, Saeed M, Muhammad N, Gaffar R, Gul F, Raziq N, 2015. Lipoxygenase and urease inhibition of the aerial parts of the *Polygonatum verticillatum*. *Toxicol Ind Health*, (8):758-63.
- Khanna S, Roy S, Ryu H, Bahadduri P, Swaan PW, Ratan RR, Chandan K, Sen CK, 2003. Molecular basis of vitamin E action. *Journal of Biological Chemistry*, 278: 43508-43515.
- Kuo JM, Hwang A, Yeh DB, Pan MH, Tsai ML, Pan BS, 2006. Lipoxygenase from banana leaf: purification and characterization of an enzyme that catalyzes linoleic acid oxygenation at the 9-position. *J Agric Food Chem.*, 54(8):3151-6.
- Lu X, Zhang J, Liu S, Zhang D, Xu Z, Wu J, Li J, Du G, Chen J, 2013. Overproduction, purification, and characterization of extracellular lipoxygenase of *Pseudomonas aeruginosa* in *Escherichia coli*. *Appl Microbiol Biotechnol.*;97(13):5793-800.
- Min, S, Min SK, Zhang QH, 2003. Inactivation Kinetics of Tomato Juice Lipoxygenase by Pulsed Electric Fields. *Journal of Food Science*, 68(6): 1995-2001.
- Misra S, Ghatak S, Patil N, Dandawate P, Ambike V, Adsule S, Unni D, Swamy KV, Padhye S, 2013. Novel dual cyclooxygenase and lipoxygenase inhibitors targeting hyaluronan-CD44v6 pathway and inducing cytotoxicity in colon cancer cells. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 21: 2551-2559.
- Moreno JJ, 2009. New aspects of the role of hydroxyeicosatetraenoic acids in cell growth and cancer development. *Biochemical Pharmacology*. 2009; 77: 1-10.
- Parker CW, 1987. Lipid mediators produced through the lipoxygenase pathway. *Annual Review of Immunology*, 5: 65-84.
- Pérez-Gilbert M, Sánchez-Felipe I, García-Carmona F, 2005. Purification and partial characterization of lipoxygenase from desert truffle (*Terfezia claveryi* Chatin) ascocarps. *J Agric Food Chem.*, 53(9):3666-71.
- Poekel, D, Funk CD, 2010. The 5-lipoxygenase/leukotriene pathway in preclinical models of cardiovascular disease. *Cardiovasc Res.*, 86, 243-253.
- Rodrigo D, Jolie R, Van Loey A, Hendrickx M, 2007. Thermal and high pressure stability of tomato lipoxygenase and hydroperoxide lyase. *Journal of Food Engineering*, 79: 423-429.
- Sacan O, Turhan Y. E, 2014. Lipoxygenase Inhibitory Activities of Some Plant Extracts and Chemical Compounds. *IUFS Journal of Biology*, 73(2): 47-52
- Samuelsson B, Dahlén SE, Lindgren JA, Rouzer CA, Serhan CN, 1987. Leukotrienes and lipoxins: structures, biosynthesis, and biological effects. *Science*, 237: 1171-1176.
- Sarı O, 2006. Bezelye (*Pisum Sativum*)’den Lipoksijenaz Enziminin Saflaştırılması Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yashaswini PS, Rao AG, Singh SA, 2017. Inhibition of lipoxygenase by sesamol corroborates its potential anti-inflammatory activity. *Int J Biol Macromol.*, 94(Pt B):781-787.
- Yamamoto S, Suzuki H, Veda N, 1997. Arachidonate 12-lipoxygenases. *Progress in Lipid Research*, 36: 23-41.

Karpuzun (*Citrullus Lanatus*) Dış ve İç Kabuğundaki Antioksidanların Koruyucu Etkisi

Mesut IŞIK^{1*}

ÖZET: İnsan sağlığına faydalı olduğu bilinen karpuz (*Citrullus lanatus*) yaygın olarak tüketilmektedir. Çalışma, *C. lanatus*'un dış ve iç kabuklarının fitokimyasal bileşenleri, serbest radikal temizleme aktiviteleri ve besleyici içeriğini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, çalışmada karpuzun dış ve iç kabuklarından elde edilen etanol ekstraktında toplam flavonoid / fenolik içeriği ve antioksidan aktivitesi belirlendi. Antioksidan aktivite, CUPRAC, DPPH, FRAP ve potasyum tiyosiyanat yöntemi gibi *in vitro* deneysel yöntemle belirlenmiştir. *C. lanatus* dış ve iç kabuğundaki toplam fenolik ve flavonoid içeriği sırasıyla 40.5 ve 32.4 mg GAE g⁻¹ ve 12.6 and 5.8 mg QE g⁻¹ olarak bulunmuştur. *C. lanatus* dış ve iç kabuğundan elde edilen etanol ekstrakt konsantrasyonu (20 µg/ml), aynı konsantrasyondaki α-tokoferolle (% 85.3) karşılaştırıldığında maksimum lipid peroksidasyonunda % 73.2 ve % 72.0 oranında inhibisyon sağladı. Sonuç olarak, dış ve iç kabuklar metal indirgeme kapasitesi ve orta derecede serbest radikal giderme aktivitesine sahip olup ve aynı zamanda lipid peroksidasyon sürecini inhibe eder. Bu nedenle, *C. Lanatus*'un özellikle dış kabuğu, radikal süpürücüler gibi davranan, oksidasyonu inhibe eden veya geciktiren ve lipid peroksidasyonunu geciktirerek besin maddelerinin raf ömrünü uzatan doğal bir bileşene sahip olabilir.

Anahtar Kelimeler: Radical giderme aktivitesi, oksidatif stres, *citrullus lanatus*, antioksidan

Effect of Antioxidants as Preservatives in the Outer and Inner Shells of Watermelon (*Citrullus Lanatus*)

ABSTRACT: Watermelons (*Citrullus lanatus*) that are known to be beneficial to human health are widely consumed. The study was performed out to investigate the phytochemical components, free radical scavenging activities and nutritive contents of the outer and inner shells of *C. lanatus*. For this purpose, the study was determined the total flavonoid/phenolic content and antioxidant activity of ethanol extract prepared from outer and inner shells. The antioxidant activity was determined by *in vitro* experimental method, such as CUPRAC, DPPH, FRAP and potassium thiocyanate method. Total phenolic and flavonoid contents in outer and inner shell of *C. lanatus* were found to be 40.5 and 32.4 mg GAE g⁻¹ and 12.6 and 5.8 mg QE g⁻¹, respectively. The concentration of ethanol extract obtained from *C. Lanatus* outer and inner shell (20 µg/mL) has inhibition of maximum lipid peroxidation in rate % 73.2 and % 72.0 respectively compared to that of α-Tokoferol (% 85.3) at the same concentration. As a result, the outer and inner shells have metal reduction capacity and moderate free radical removal activity and also inhibited the lipid peroxidation process. Therefore, *C. Lanatus*'s especially the outer shell may have a natural ingredient that acts as radical scavengers, inhibits or delays the oxidation and prolongs the shelf life of nutrients by delaying the lipid peroxidation.

Keywords: Radical scavenging activity, oxidative stress, *citrullus lanatus*, antioxidant

¹ Mesut IŞIK (Orcid ID: 0000-0002-4677-8104), Department of Pharmacy Services, Health Services Vocational School, Harran University, Şanlıurfa, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mesut IŞIK, e-mail: mesutisik16@gmail.com, misik@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

Many studies have shown that the most important causes of food degradation during storage and processing is lipid peroxidation. It is known that radicals cause the lipid peroxidation has a serious effect in the progression the many pathological diseases such as brain dysfunction, cancer promotion, neurodegenerative, atherosclerosis, immune system decline and heart (Czinner et al., 2001; Işık et al., 2015). When added as an additive to food products, antioxidants play a role as radical scavengers. They have important functions such as prolonging shelf life by delaying the lipid peroxidation process, inhibit or retard the oxidation process and preventing radical chain reactions of oxidation (Young and Woodside, 2001). The synthetic antioxidants that generally used in foods to retard or prevent lipid oxidation is butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT). However, it is thought that there are limitations due to some side effects and carcinogenicity in the use of the compounds (Velioglu et al., 1998; Işık et al. 2017). Therefore, consumers have become more conscious about the safety of foodstuffs and the nutritional value.

The natural food, which is believed to be healthier, safer and less exposed to hazards, is more preferred than synthetic (Farg et al., 1986). Therefore, the preservation of natural products and their antioxidant effect has been the focus of attention in recent years. The use of herbal products with antioxidant content in processed foods is becoming more important in the food industry than in the use of unnatural antioxidants (Madsen and Bertelsen, 1995; Albayrak et al., 2010).

Cucurbitaceae family, which has important economic importance, contains approximately 122 genera and 900 species, many of them used as folk medicines and/or food. *Citrullus lanatus* (Watermelon), which grows in many countries,

represents a large part of the Mediterranean diet, which dates back nearly 3000 years (Vaughan and Geissler, 2009; Simpson, 2010).

Watermelon (*C. lanatus*, family Cucurbitaceae), which can adapt to different environmental conditions is an important vegetable product grown in many countries (Greenway and Pratt, 2001). The antioxidant activities of these products, anti-inflammatory effects and some basic nutrients, have been emphasized in many studies (Sun and Wang, 2010; Abdelwahab et al., 2011). *C. Lanatus* consumption is known to reduce the frequency of many diseases because watermelon contains a rich A and C vitamin (Greenway and Pratt, 2001). *C. lanatus* fruit has abundantly a content of vitamins C and A. Many other compounds previously isolated from watermelon, for example, previous studies have been found in compounds such as cis-3 nonenal, trans,trans,cis-2,4,6-nonatrienal, cis-6-nonenal and cis-2-nonenal isolated from watermelon (Beaulieu, 2006). In many studies, it has been reported that *C. lanatus* fruit has therapeutic effects and it is known that these effects are due to antioxidant and some phytochemical compounds (Yadav and Agarwala, 2011). For example, beta carotene and lycopene have an important role in the treatment of many diseases such as atherosclerosis and cancer (Charoensiri et al., 2009; Adetutu et al., 2015).

Although the benefits of *C. Lanatus* fruit on health in terms of content are known, no studies have been done on the species grown in Osmaniye region of Turkey in terms of nutrient content and antioxidant benefits. Thus, in the study, we aimed to determine antioxidant potential and to identify phytochemical components in *C. lanatus*.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

Gallic acid and CuCl_2 , Folin-Ciocalteu reagent (Ferrozine[®]), Na-K phosphate buffer, the stable free radical 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•), Trolox, α -tocopherol, 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (neocuproine) ethanol and other chemicals used were obtained from Sigma-Aldrich and Merck.

Preparation of Sample Extracts

C. lanatus fruits was obtained from Osmaniye in 2017. The obtained parts were dried at 30 °C in the shade and left to mix with 100 ml ethyl alcohol for extraction. The Sample was extracted using a rotary evaporator (Stone Staffordshire England) at 50 °C to remove ethanol after filtering with Whatman No 1 Paper. The extracts were stored in a dark at -20°C until experimental studies (Işık et al., 2015).

FRAP and CUPRAC Method as Metal Reduction Potential

The Ferric Cyanide (Fe^{3+}) Reducing Antioxidant Power Assay (FRAP) assay was performed with the modified method of the previously described Oyaizu (1986) method. When the method is reduced to the ferrous (Fe^{2+}) ion to ferric tripyridyl triazine (Fe^{3+} -TPTZ) complex at 700 nm, the complex is formed. It is based on the spectrophotometric measurement of the complex. (Oyaizu 1986; Bursal and Köksal 2011; Işık et al 2015). The reduction capacity for cupric ions (Cu^{2+}) was determined by Cupric Ions Reducing Assay (CUPRAC) assay as previously described (Bursal and Köksal, 2011; Işık et al 2015). A volume of 0.25 ml neocuproine (7.5 mM) in ethanol, 0.25 mL NH_4Ac (1 M) and 0.25 mL CuCl_2 (0.01 M) was mixed with sample at different amounts (10, 20, 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$) and standards.

DPPH Scavenging Activity

DPPH scavenging activities of *C. lanatus* outer and inner shell was determined according

to the method described by Blois (1958). In the method, the stable DPPH radical is removed with free radical scavenging activity of the sample. Briefly, The ethanol extract (10, 20, and 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$) from the sample were prepared and then volume adjusted to 3 mL with ethanol. then the prepared DPPH solution (1 mL, 0.1M) was added, followed by incubation in the dark for 30 minutes. DPPH elimination activity of the sample after incubation was measured spectrophotometrically (Blois, 1958; Işık et al., 2017).

Determination of Total Phenolic and Flavonoids

As described previously, total phenolic analysis was performed using Folin-Ciocalteu reagent. Folin- Ciocalteu phenol reagent (0.5 mL) were added to 23 ml sample water mixture and 3 min later, 2 % Na_2CO_3 (1.5 mL). The mixture was vortexed and then kept in the room temperature for 30 min. Then, the samples were measured at 760 nm. The phenolic content outer and inner shell of *C. lanatus* was determined by using a standard curve of gallic acid (Bursal and Köksal 2011; Bursal et al 2010). The total flavonoid content determined by colorimetric method was performed according to the procedure described in our previous study. One mg of the sample is added to 0.1 mL of 10% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 0.1 mL CH_3COOK (1M). The mix was was incubated for 40 minutes at room temperature and then measured at 415 nm (Ross et al., 2002; Işık et al., 2017).

Determination with Ferric Thiocyanate Method of TOS

Total antioxidant activity (TOS) of outer and inner shell in *C. lanatus* was determined with thiocyanate method as previously described. In this method, peroxidase formed as a result of linoleic acid oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} and former ion reacts with thiocyanate to form a complex which give absorbance at 500 nm. The TOS amount was calculated according to the

thiocyanate method we have done in previous studies (Işık et al., 2017; Gulcin et al., 2010). The inhibition of linoleic acid oxidation was calculated by the following equation:

$$\text{Inhibition of lipid peroxidation (\%)} = 100 - \left(\frac{A_s}{A_c} \times 100 \right)$$

Table 1. Total flavonoids and phenolic contents in outer and inner shell of *Citrullus lanatus*

	Total phenolic compound (µg GAE mg ⁻¹ extract)	Total amount of flavonoid (µg QE mg ⁻¹ extract)
<i>Citrullus lanatus</i> outer shell	40.5	12.6
<i>Citrullus lanatus</i> inner shell	32.4	5.8

The scavenging effect the sample is shown in Figure 1A. For the comparison purpose, standard antioxidants (trolox, α-tocopherol and BHT) have been used as reference. The result showed that ethanol extract of the sample is able to scavenge DPPH• radical even at low concentration (10 µg/L). However increases in the concentration did not lead a further reducing power. The reducing power of α-tocopherol, trolox and *C. lanatus* extract, are presented in Figure 1B,1C.

Compared to synthetic antioxidants (trolox and α-tocopherol), the polar fractions of all extracts showed radical scavenging activity close to synthetic antioxidants. Inhibition rates of the oxidized linoleic acid in outer and inner shell of *C. lanatus* were very close to each other. The result showed that ethanolic extract in outer and inner shell (20 µg/mL) of the *C. lanatus* caused a reduction inhibited lipid peroxidation up to 48 hours (Figure 1D) The inhibition rate of the substance were 85.3%, 83.1% and 72.05-73.2 % for α-tocopherol, trolox and *C. lanatus* outer and inner shell, respectively. These results clearly show that ethanolic extract obtained from the outer and inner shell of *C. lanatus* is a remarkable potent antioxidant activity.

A number of recent studies emphasize that reactive oxygen species (ROS) are produced

RESULT AND DISCUSSION

Using the standard curve (gallic acid and quercetin), total flavonoid and phenolic content in ethanol extract obtained from outer and inner shell of *Citrullus lanatus* showed in Table 1.

continuously in cells and that oxidative stress occurs if the antioxidant defense system is insufficient. The oxidative stresses play a role in the pathogenesis of many diseases and cause severe damage to tissues and biomolecules in biological systems. There are endogenous and exogenous antioxidant defense systems in the cells against these harmful effects of ROS. Many fruits and plants consumed are known to be rich in antioxidant content (Eze, 2006; Catala, 2009). It has been shown by many studies that medicinal plants and fruits are becoming extremely popular as antioxidants all over the world and herbal formulations and some dietary which have the potential to free radical scavenging, can be effective in the treatment of many disease such as chronic diseases (Tiwari and Tripathi, 2007).

A group of investigators said that phytochemicals were able to remove free radicals because of their antioxidant content, and they also stated that they reduced the inflammatory process (Charoensiri et al., 2009; Abdelwahab et al., 2011; Adetutu et al., 2015). Flavonoids, carotenoids, isoflavones, ellagic acid, indoles and lignans are one of the best examples of phytochemicals. Research have been reported that phenolic compounds such as condensed tannins, gallotannins and flavonoids

have bioactivities such as anti-allergic, anticancer and anti-inflammatory properties. Moreover, the some molecular targets of pro-inflammatory mediators also have been known to inhibit by the compounds mentioned above. (Raza et al., 2007; Okwu, 2004; Gülçin, 2012). According to a study done by Okwu, the flavonoids, which prevent oxidative cell damage,

have water soluble form and anticancer activity. It is well known that the use and consumption of such additives, which are in water soluble form, are important for foodstuffs. The flavonoids in *C. lanatus* fruit can provide protection against tumor formation, microbes, free radicals and inflammation (Okwu, 2004).

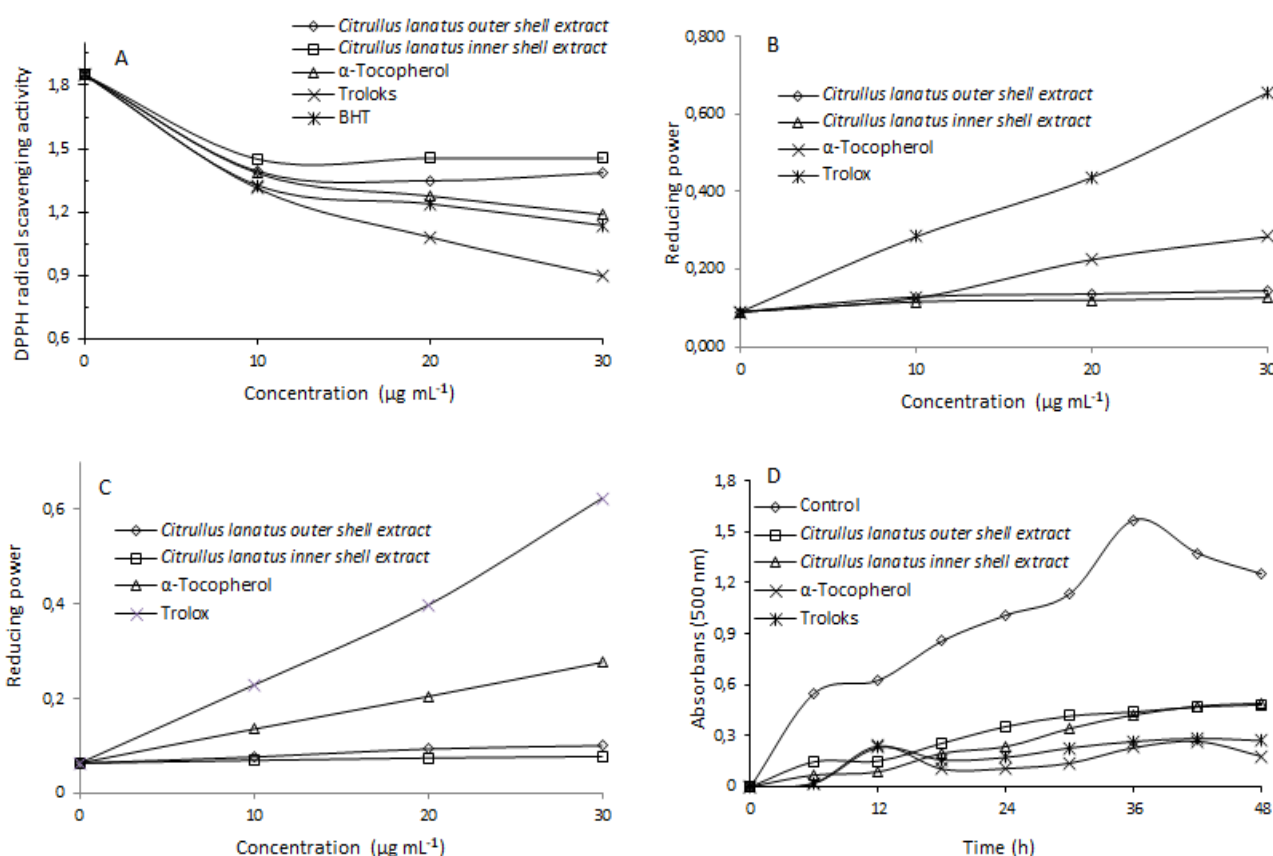


Figure 1. Reducing power and free radical-scavenging capacities in different concentrations (10-30 µg/mL) of *Phlomis pungens* and reference antioxidants determined by (A) DPPH (B) FRAP and (C) CUPRAC method. (D) Inhibition rate of linoleic acid oxidation

According to a study conducted by Abdelwahab et al, phytochemical analyzes of *C. lanatus* seed and other parts were made and it was stated that phytochemicals were present in significant amounts. In the studies conducted, phytochemicals emphasized many benefits to health. Phytochemicals in *C. lanatus* fruit extract were determined, and reported that they had basic nutritional values and free radical

scavenging activity. It is also emphasized that this fruit may not be used as a specific lipid, carbohydrate and protein source according to its basic nutritional values. In studies conducted, it emphasizes the health benefits of phytochemicals. Phytochemical analyzes in seed and other parts of *C. lanatus* have been made and it is stated that phytochemicals are found in considerable amounts (Abdelwahab et al., 2011).

CONCLUSION

In conclusion, in this study, the outer and inner shell of *C. lanatus* showed DPPH radical removal and metal reduction activity and inhibited lipid peroxidation. The ethanol extract including the outer and inner shell of *C. lanatus* has demonstrated radical scavenging activities. As a result, it is thought that the important source of natural antioxidant may be due to the flavonoids content of beta-carotene and lycopene. *C. lanatus* can be a important source of antioxidants to prevent or treat the oxidative stress-related diseases due to this feature in the outer and inner shell. As we know, the most recent deterioration of the watermelon under the outer shell shows the protective effect of the substances found in the outer shell. Nowadays, synthetic compounds used as antioxidants are known to be replaced by natural products due to side effects, both in food processing and in pharmaceutical fields. Therefore, the results presented in this study are important for the emergence of plant-derived products which may be useful for such industries.

REFERENCES

- Abdelwahab SI, Hassan LEA, Sirat HM, 2011. Anti-Inflammatory Activities of Cucurbitacin E Isolated from *Citrullus lanatus* var. Citroides: Role of Reactive Nitrogen Species and Cyclooxygenase Enzyme Inhibition. *Fitoterapia*, 82: 1190-1197.
- Adetutu A, Olorunnisola OS, Owoade OA, 2015. Nutritive values and antioxidant activity of *Citrullus lanatus* fruit extract. *Food and Nutrition Sciences*, 6(11): 1056.
- Albayrak S, Aksoy A, Sagdic O, Hamzaoglu E, 2010. Compositions, antioxidant and antimicrobial activities of *Helichrysum* (Asteraceae) species collected from Turkey. *Food Chemistry*: 119(1); 114-122.
- Beaulieu JC, 2006. Effect of Cutting and Storage on Acetate and Non-Acetate Esters in Convenient, Ready to Eat Fresh-Cut Melons and Apples. *HortScience*, 41: 65-73.
- Blois MS, 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181: 1199-1200.
- Bursal E, Köksal E, Gülçin İ, 2010. In vitro Antioxidant Properties and Phenolic Content of Ginger (*Zingiber officinale* Rosc.). *Root*, 2010.
- Catala A, 2009. Lipid peroxidation of membrane phospholipids generates hydroxy-alkanals and oxidized Phospholipids active in physiological and/or pathological conditions. *Chem.Phys.Lipids*, 157 (1):1-11.
- Charoensiri R, Kongkachuichai R, Suknicom S, Sungpuag P, 2009. Beta-Carotene, Lycopene and Alpha-Tocopherol Contents of Selected Thai Fruits. *Food Chemistry*, 113: 202-207.
- Charoensiri R, Kongkachuichai R, Suknicom S, Sungpuag P, 2009. Beta-Carotene, Lycopene and Alpha-Tocopherol Contents of Selected Thai Fruits. *Food Chemistry*, 113: 202-207.
- Czinner E, Hagymási K, Blázovics A, Kéry Á, Szoke, É, Lemberkovics É, 2001. The in vitro effect of *Helichrysi* flos on microsomal lipid peroxidation. *Journal of Ethnopharmacology*, 77: 31–35.
- Eze MO, 2006. The oxygen paradox and the place of oxygen in our understanding of life, aging, and death. *Ultim.Real Meaning (URAM):stud.Med.Health*.29 (1):46-61.
- Farag RS, Badei AZ, Hewej FM, El-Baroty GSA, 1986. Antioxidant activity of some spices essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66. 792–799.
- Greenway HT, Pratt SG, 2001. Fruit and Vegetable Micronutrients in Diseases of the Eye. In: Watson, R., Ed., *Fruits, Vegetables and Herbs in Health Promotion*. CRC Press, Boca Raton.
- Gulcin I, 2012. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Arch Toxicol*, 86(3):345-91.
- Gülçin İ, Huyut Z, Elmastaş M, Aboul-Enein HY, 2010. Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(1): 43-53.

- Işık M, Dikici E, Tohma H, Köksal E, 2017. Antioxidant Activity and Total Phenolic/Flavonoid Contents of *Phlomis pungens* L. Hacettepe J. Biol. & Chem., 45 (3): 425–433.
- Işık M, Korkmaz M, Bursal E, Gulcin I, Koksal E, Tohma H, 2015. Determination of antioxidant properties of *Gypsophila bitlisensis* bark. Int. J. Pharmacol, 11; 366-371.
- Madsen HL, Bertelsen G, 1995, Spices as antioxidants. Trends in Food Science and Technology, 6: 271–277.
- Okwu DE, 2004. Phytochemicals and Vitamin Content of Indigenous Species of South Eastern Nigeria. Journal of Sustainable Agriculture and the Environment, 6: 30-34.
- Oyaizu M, 1986. Studies on products of browning reaction--antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. Eiyogaku zasshi Japanese journal of nutrition.
- Raza F, Gholam AG, Mohammad, HHK, 2007. Antioxidant Activity of Various Extracts of Old Tea Leaves and Black Tea Wastes (*Camellia sinensis* L.). Food Chemistry, 100: 231-236.
- Ross JA and Kasum CM, 2002. Dietary flavonoids: Bioavailability, metabolic effects, and safety. Annual Review of Nutrition, 22: 19-34.
- Sun H, Wang ZB, 2010. Effects on Exercise Endurance Capacity and Antioxidant Properties of *Astragalus Membranaceus* Polysaccharides (APS). Journal of Medicinal Plants Research, 4: 982-986.
- Tiwari OP, Tripathi YB, 2007. Antioxidant properties of different fractions of *Vitex negundo* Linn. Food Chem., 100: 1170-1176.
- Velioglu YS, Mazza G, Gao L, Oomah BD, 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46: 4113–4117.
- Yadav RNS, Agarwala M, 2011. Phytochemical Analysis of Some Medicinal Plants. Journal of Phytology, 3: 10-14.
- Young IS, Woodside JV, 2001. Antioxidants in health and disease. Journal of Clinical Pathology, 54: 176–186.

***Hypericum triquetrifolium* Turra Bitkisinden Gümüş Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Etkinliğinin İncelenmesi**

Adil UMAZ^{1*}, Adil KOÇ², Mehmet Fırat BARAN³, Cumali KESKİN⁴, Mehmet Nuri ATALAR⁵

ÖZET: Bu çalışmada, biyolojik yöntemle *Hypericum triquetrifolium* Turra bitkisi kullanılarak gümüş nanopartiküller (AgNP) sentezlendi. Sentezlenen gümüş nanopartiküller (AgNP) Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Ultraviyole/Görünür Işık Absorpsiyon Spektrofotometresi (UV-vis), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını (EDAX) ve Termogravimetrik-Difarensiyel Termal Analiz (TGA-DTA) gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Hypericum triquetrifolium* Turra, AgNP, SEM-EDX ve XRD

Investigation of Antimicrobial Activity and Characterization, Synthesis of Silver Nanoparticles from *Hypericum triquetrifolium* Turra Plant

ABSTRACT: In this study, silver nanoparticles (AgNP) were synthesized using the biological method *Hypericum triquetrifolium* Turra. The synthesized silver nanoparticles (AgNP) were illuminated using spectroscopic methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometer (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray (EDAX) and Thermogravimetric-Diferential thermal analysis (TGA-DTA). The antimicrobial activities of synthesized silver nanoparticles on microorganisms were investigated.

Keywords: *Hypericum triquetrifolium* Turra, AgNP, SEM-EDX and XRD

¹ Adil UMAZ (Orcid ID: 0000-0003-2438-5454), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Mardin-Türkiye

² Adil KOÇ (Orcid ID: 0000-0001-5254-7401), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya-Türkiye

³ Mehmet Fırat BARAN (Orcid ID: 0000-0001-8133-6670), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Mardin-Türkiye

⁴ Cumali KESKİN (Orcid ID: 0000-0003-3758-0654), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, Mardin-Türkiye

⁵ Mehmet Nuri ATALAR (Orcid ID: 0000-0003-2993-2605), Iğdır Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır-Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Adil UMAZ, e-mail: adilumaz@gmail.com

GİRİŞ

Nanoteknoloji, insan hayatının her alanında etkili olan ve hızla gelişen bir alandır (Khan ve ark., 2018). Nanopartiküller 0.1 nm ile 100 nm arasında değişen boyutlara verilen genel bir isimdir (Nadaroglu ve ark., 2017). Son yıllarda nano boyuttaki malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu, biyomedikal alanındaki uygulamaları, farmakoloji, ilaç taşıyıcı maddeler, optik özellikleri, kirlilik giderici ve antimikrobiyal aktivite gibi özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının bu alanda çalışmaya teşvik etmiştir. Bu bağlamda, araştırmacılar nano boyutlu metalik malzemelerin sentezi için çeşitli yöntemler uygulamışlardır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir (Saravanakumar ve ark., 2018).

Nanopartiküllerin sentezinde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler yüksek enerji, basınç, maliyetli, ve toksik kimyasalların kullanımından dolayı biyolojik yöntem daha çok tercih edilmektedir (Patil ve ark., 2018). Biyolojik kaynaklı yapılan sentezin uygun maliyet, çevre dostu, büyük ölçekte yapılabilirlik ve yüksek basınç, enerji, sıcaklık ve toksik kimyasallar kullanmaya gerek olmaksızın kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır (Arumai Selvan ve ark., 2018). Gümüş nanopartiküller (AgNP), yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal kararlılık, katalitik ve antimikrobiyal gibi eşsiz özelliklere sahiptirler. AgNP'lerin bu özellikleri, boyutlarından, şekillerinden ve yüzey morfolojisinden kaynaklanmaktadır (Dehvari ve Ghahghaei, 2018).

Biyolojik yöntemle yapılan sentezde, bakteriler, mantarlar, algler ve çeşitli bitkilerin farklı kaynaklarından yararlanılmaktadır. (Nanda ve ark., 2018). Hypericaceae familyasına ait *Hypericum* türleri pek çok bilimsel çalışmada antioksidan, antiseptik, yatıştırıcı, antikolinesteraz, sitotoksik, antigenotoksik ve antimikrobiyal özellikleri için kullanılmıştır.

Hypericum triquetrifolium Turra. (HT) son zamanlarda polifenoller, hiperosid, kersetin, kersitrin, klorojenik asit, rutin, kaempferol ve flavonoidler gibi çeşitli biyolojik aktif bileşiklerin kaynağı olarak oldukça fazla bilimsel dikkat çekmektedir (Couladis ve ark., 2002; Pistelli ve ark., 2005; Conforti ve ark., 2007; Keskin, 2015; Keskin ve ark., 2017). Bu çalışmada gümüş nanopartiküllerin *Hypericum triquetrifolium* Turra bitki özütünden yararlanılarak nano parçacıklar sentezlendi. Ayrıca elde edilen gümüş nanopartiküllerin mikrodilüsyon yöntemiyle Gram pozitif, Gram negatif ve mantarlar üzerinde antimikrobiyal aktiviteleri minimum inhibisyon konsantrasyon yöntemiyle (MİK) incelendi. Sentezlenen AgNP'ler UV-vis, FT-IR, SEM-EDX, TGA-DTA ve XRD ile karakterizasyonu yapıldı. Bu çalışmada enerji gerektirmeden, kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesi ve en önemlisi herhangi bir toksik madde kullanmadan reaksiyonun gerçekleşmesi gibi avantajlara sahiptir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bitki Örneklerinin Toplanması

Çalışmada kullanılan bitki örnekleri Temmuz-Ağustos 2018 ayları arasında bitkinin çiçeklenme döneminde Mardin Artuklu Üniversitesi Kampus alanı (37° 20' 0695'' K, (40° 38' 2359'' D, yükseklik 961 m) içerisinde toplandı. Bitkiye ait örnekler Mardin Artuklu Üniversitesi Herbaryumunda (C.KESKİN 2018-10), saklandı. Bitki materyallerinin taksonomik teşhisi aynı kurumdan Dr. Cumali Keskin tarafından doğrulandı. Çalışmada bitkinin toprak üstü organları kullanıldı.

Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Gümüş nanopartikül oluşumu için analitik safılıkta AgNO₃ tuzu (Merck, CAS No. 7761-88-8, EC Number 231-853-9) kullanıldı. Antimikrobiyal aktivite için vancomisin (CAS 1404-93-9—Calbiochem), colistin (CAS No:

1264-72-8) ve frukanazol (CAS N86386-73-4) antibiyotikleri ticari olarak temin edildi.

Bitki Özütünün Hazırlanması

Bitki materyali toz ve diğer kalıntılardan arındırmak için önce çeşme suyla yıkandı daha sonra bu işlem saf su ile tekrar edildi. Bitki materyali hava akımı olan bir alanda oda sıcaklığında 25 ± 2 °C'de kurutuldu. Bitki materyalinden 5 gr tartılarak öğütücü yardımı ile toz haline getirildi. Öğütülüp toz haline getirilmiş materyalin üzerine 100 mL saf su ilave edildi ve 60 dakika süre ile kaynamaya bırakıldı. Özütleme işlemi bittikten sonra elde edilen özüt oda sıcaklığına kadar soğutulmaya bırakıldı. Daha sonra, Whatman No.1 filtre kâğıdı kullanılarak katı kısımlar süzüldü. Elde edilen özüt deneysel çalışmada kullanılmaya hazır hale getirildi.

AgNP'lerin Sentezi

AgNP'leri sentezlemek için, 500 ml, 1 mM sulu AgNO₃ çözeltisi hazırlandı. Önceden hazırlanan 50 ml bitki özütü ile 500 ml AgNO₃ bir reaksiyon kabına konuldu. Ag⁺ iyonlarının Ag⁰ indirgenmesi UV spektrofotometresi ile açık renkli karışımın koyu kahverengiye doğru değişimi gözlenerek maksimum absorbans 20 dakika sonunda 453.91 nm'de UV spektroskopisinde ölçülmüştür. Elde edilen koyu renkli solüsyon santrifüj (7.000 rpm, 10 dk) edildi. Üst sıvı kısmı uzaklaştırıldı ve kalan katı kısmı yedi defa distile su ile yıkama işlemi tekrarlandı. Elde edilen AgNP'ler 70 °C'de etüvde 48 saat bekletildikten sonra kurutularak cam baget ile öğütüldü ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere saklandı.

Karakterizasyon Teknikleri

Sentezlenmiş gümüş nanoparçacıkların (AgNP) UV spektrumları (UV-1601 220V SHIMADZU) spektrofotometresinde (350-800) dalga boyu aralığında ölçüldü. AgNP'lerin boyut ve morfolojisini taramalı elektron mikroskobu EVO 40 LEQ kullanıldı. Gümüş

nanoparçacıklarının kristal yapıları RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını kırınım difraktometresi Rigaku ile $8^\circ \leq 2\theta \leq 78^\circ$ aralığında analiz edildi. SEM-enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi lement kompozisyonunu AgNP'lerin varlığını doğrulamak için kullanıldı. FTIR analizi Perkin elmer ATR-FTIR ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında bitki özütünün hangi fonksiyonel grupların indirgemede rol aldığı tespit edilmiştir. Termal gravimetrik analizler sabit ısıtma hızında (Shimadzu TGA-50) nitrojen gazı atmosferi altında 25 °C dak⁻¹ (25°C-900°C) azot gazı atmosferi altında AgNP'lerin bozunma sıcaklıkları farklı aralıklarda incelendi.

AgNP'lerin Antimikrobiyal Aktivitesi

AgNP'lerin Minimum inhibitör konsantrasyonu (MİK), Gram pozitif *S.aureus* ATCC 29213 ve Gram negatif *E.coli* ATCC 25922 bakterilere karşı ve mantar için *C.albicans* suşları 24 saat inkübasyona bırakıldı. Antimikrobiyal aktivite için minimum inhibe edici konsantrasyon (MİK) yöntemi ile yapıldı (Patil ve ark., 2018).

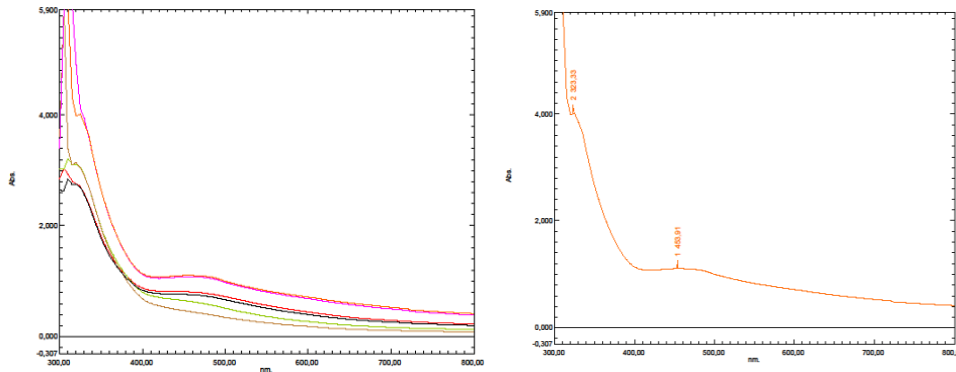
Mikro dilüsyon yöntemi ile yürütülen uygulamalarda 96'lı mikroparka kuyucuklarına önceden hazırlanan besiyeri eklendi. Önceden belirlenen konsantrasyonlarda bir seri dilüsyon yapıldı. AgNP'leri suda çözüldükten sonra ilave edildi. Daha sonra 0.5 McFarland'a göre ayarlanan mikroorganizma çözeltilerinden belirli miktarda eklenip 37 °C 24 saatte inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrasında üremenin olmadığı en düşük konsantrasyon MİK değeri olarak belirlendi (Abinaya ve ark., 2018; Nadaroglu ve ark., 2017).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Önceden hazırlanan 1 Mm AgNO₃ çözeltisiyle *Hypericum triquetrifolium* bitki ekstraktı 4/1 oranında bir reaksiyon kabına oda koşullarında bırakıldı. UV-vis spektrofotometresi ile farklı zamanlarda 5, 10,

15, 20, 25, 30, 35 ve 40 dk'larda alınan numunelerle gümüş nanoparçacıklarının oluşumu renk değişimiyle gözlemlenmiştir. Sentezlenen AgNP'lere maksimum 453.91 nm'de maksimum plasmon rezonansı göstermiştir

(Şekil 1). Benzer şekilde, Alam ve ark. (2018), *Aloe vera* bitki ekstraktı kullanarak AgNP'leri sentezlemişlerdir ve maksimum plasmon rezonansını 418 nm'de belirlemişlerdir (Alam ve ark., 2018).



Şekil 1. a) UV-vis Spektrokopisinde AgNP'lerin Zamana Bağlı Oluşumu b) UV-vis Spektrofotometresinde Sentezlen AgNP'in Maksimum Absorbans Değeri

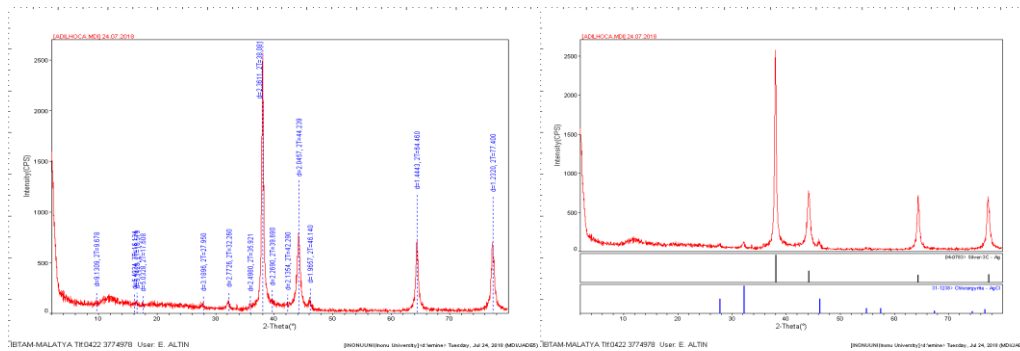
Bitkisel yolla sentezlenmiş AgNP'lerin XRD faz ve kristal yapı analizinin incelenmesi Şekil 1'de gösterilmektedir. Sentezlenen nanoparçacıkların küresel yapılarının (111), (200), (220) ve (311)'deki pik yansımaları XRD analizinde, 2θ değerine karşılık gelen (38.09° , 44.24° , 64.46° ve 77.40°) değerleri ile hesaplandı. Oluşan AgNP'lerin elementel (Ag^0) ve küresel kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. Debye-Scherrer eşitsizliği ile XRD verilerinin

hesaplaması Şekil 2'de görüldüğü gibi parçacık boyutunun 22.48 nm olduğu bulundu.

Debye-Scherrer's denkleminde; (Yasin ve ark., 2013)

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$$

Burada; D= Parçacığın boyutu (nm), K= Sabit (0.90), λ = Dalgaboyu X-ray (1.5406 oA), β = En yüksek pikin değerinin yarısı (FWHM), θ = Kırılma açısı olarak belirtilmiştir.

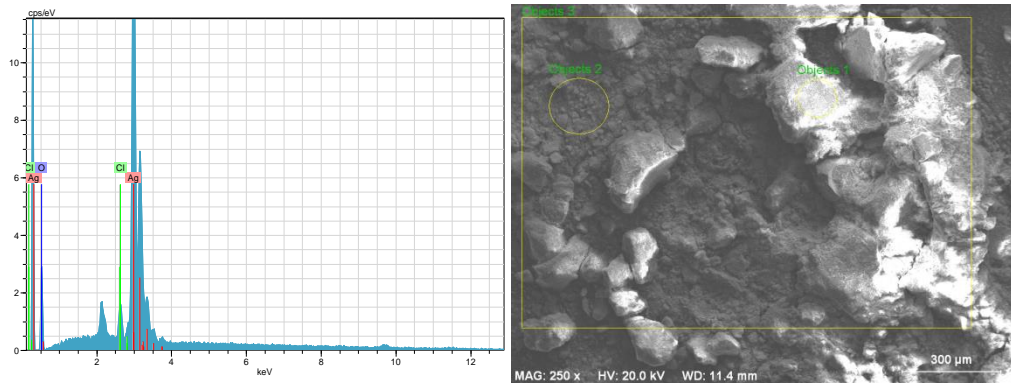


Şekil 2. Oda koşullarında *Hypericum triquetrifolium Turra* (Kantaron) bitkisi kullanılarak sentezlenen AgNP'lerin XRD kromotogramı

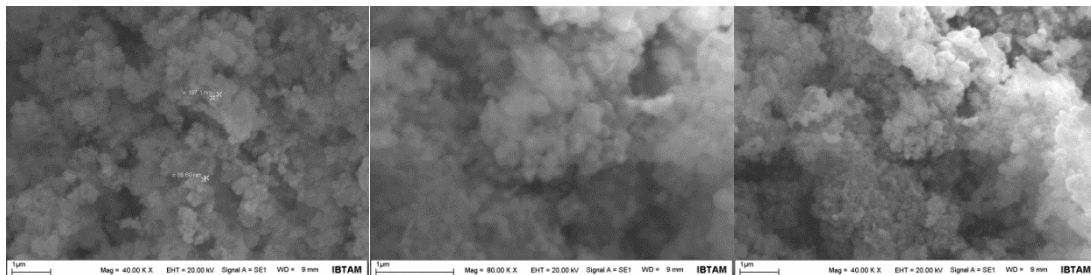
Yapılan bir çalışmada *Calotropis procera* çiçeğinden sentezlenen AgNP'lerin boyutunun 35 nm olduğunu bildirmişlerdir. (Babu ve Prabu, 2011). *Hypericum triquetrifolium* bitkisi özütünden elde edilen AgNP'lerin morfolojik özellikleri elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler 100 nm'nin altında olduğu ve nanoparçacıkların

küresel biçimde olduğu açıkça Şekil 4'de görülmektedir.

Daha önceki çalışmalarda *Picrasma quassioides* bitkisinden sentezledikleri gümüş nanopartiküllerin SEM analizi sonucu küresel biçimli yapıda oldukları rapor edildi. Çalışmamızla karşılaştırıldığında sonuçların tutarlı olduğu görülmektedir (Swamy ve ark., 2015).



Şekil 3. AgNP'lerin EDX spektrumu



Şekil 4. Sentezlenen Gümüş Nanopartiküllerin SEM Analizlerinin Görüntüleri

EDAX sonuçlarına bakıldığında ise *Hypericum triquetrifolium* elde edilen AgNP'lerin metalik formda oldukları yani Ag^+ - Ag^0 indirgenimin olduğu görülmektedir. Bu verilere bakıldığında reaksiyonun gerçekleşmiştir.

Benzer çalışmalardaki *Fritillaria* çiçek bitkisinden elde edilen gümüş nanopartiküllerin EDAX Sonuçlar çalışmamızla örtüşmektedir (Hemmati ve ark., 2018).

FT-IR spektrumunun, *Hypericum triquetrifolium* özütünde var olan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve sentez sonunda oluşan

AgNP'ler karşılaştırılarak reaksiyonun hangi fonksiyonel gruplar üzerinde gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir (Şekil 5).

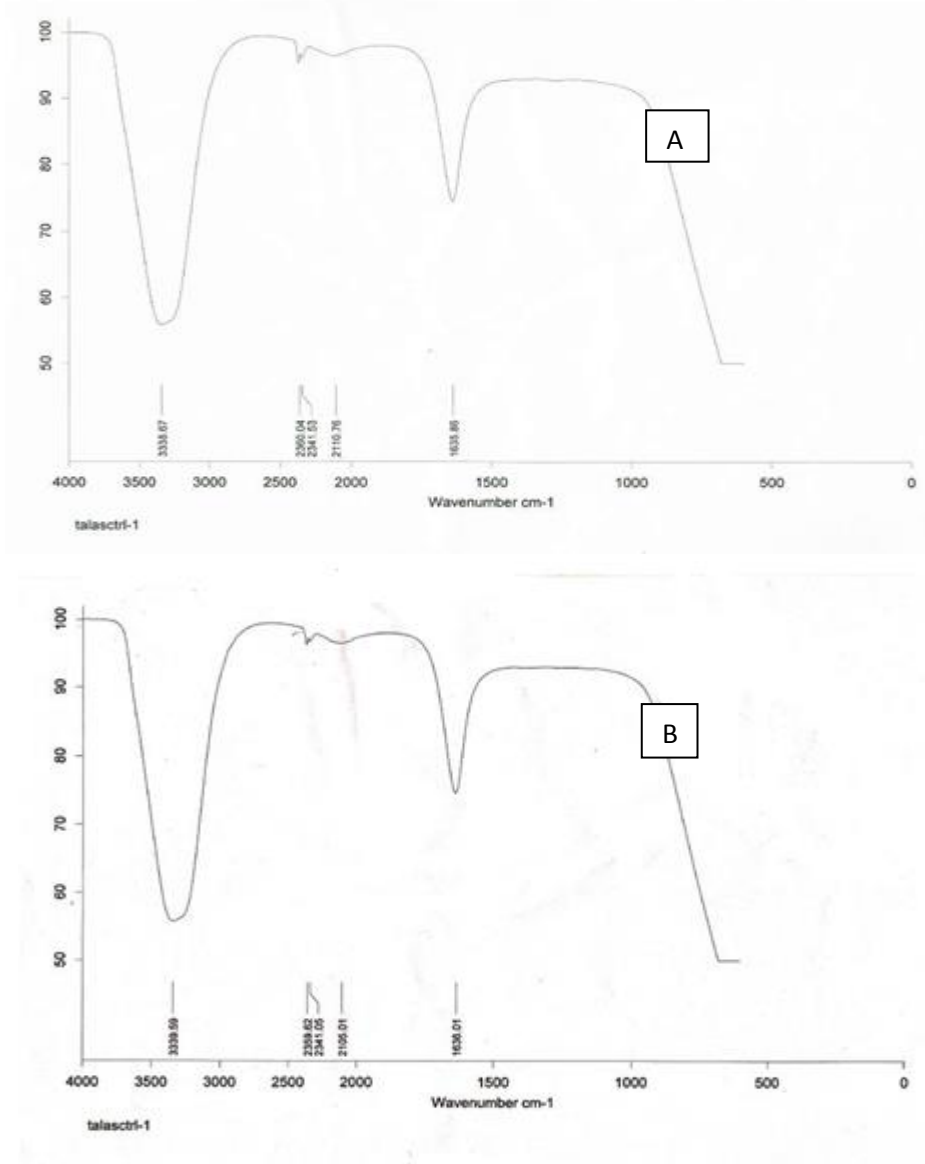
Hypericum Triquetrifolium Turra çiçeği özütü yüzeyinde bulunan ait $3338-3339\text{ cm}^{-1}$ deki yayvan pik $-OH$ fonksiyonel grubuna aittir. Yaklaşık olarak 1 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. $2359-2360\text{ cm}^{-1}$ deki pik $C\equiv C$ ve $C\equiv N$ gruplarına aittir. $1635-1636\text{ cm}^{-1}$ pik $C=O$ ve $C=C$ fonksiyonel gruplarına aittir. Benzer bir çalışmada *Fritillaria* çiçeğinden elde edilen nanopartikülün $-OH$ ve $C=O$ fonksiyonel

grupları üzerinde gerçekleştiği belirtmişlerdir (Patra ve ark., 2016).

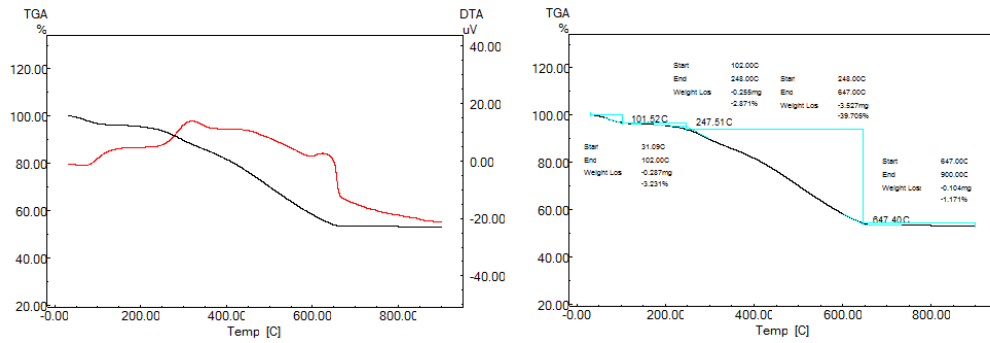
Biyolojik yolla sentezlenen gümüş nanopartikülleri 31-900 °C arasında TGA-DTA verileri 10 °C dak-1 ısıtma hızıyla N₂ (g) atmosferinde 20 mL dak⁻¹ akış hızıyla analizi yapıldı. TGA-DTA eğrisi, termal bozunmalardan dolayı örnek kütle kaybı göstermektedir (Baran, 2019)

TGA-DTA eğrisi Şekil 6. 31-101 °C de kütle kaybının nenden kaynaklandığı, 101-247

°C kütle kaybının hidratlaşmış sudan meydana geldiği 247-647 °C ise bitki özütünde var olan fitokimyasallardan meydana geldiği 647-900 °C de kütle kaybının ise nanopartikülün bozunmaya uğradığını göstermektedir. Çalışmamızda bulduğumuz sonuçlar neticesinde maddemizin 900 °C de bile dayanıklı olduğu Şekil 6'da da görülmektedir. Benzer çalışmalarda sonuçlarımız uyusmaktadır.



Şekil 5. a) *Hypericum Triquetrifolium Turra* çiçeği Özütünün FT-IR Spektrumu, b) Sentezlenen AgNP'lerin FT-IR Spektrumu



Şekil 6. *Hypericum Triquetrifolium Turra* çiçeği özütünden sentezlenen gümüş nanopartiküllerin TGA-DTA analiz sonucu

Bu çalışmada *Hypericum Triquetrifolium Turra* çiçeği özütü yaprağından elde edilen AgNP'lerin minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) metoduyla (Gunalan ve ark., 2012), antimikrobiyal etkisine bakılmıştır. Sentezlenen AgNP'lerin Gram negatif *E. coli* ATCC 25922 ve Gram pozitif *S. aureus* ATCC 29213 suşları üzerine antibakteriyel etkisi ve *C. albicans* üzerine de antifungal aktivitelere

bakılmıştır. Çalışmamızda AgNP, ve 1 mM gümüş nitrat'ın minimum inhibisyon konsantrasyonu değerlerine bakılmış ve karşılaştırılmıştır (Çizelge 1). *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922 bakterileri ve *C. albicans* mayalarının etkilerini antibiyotiklere (frukazanol, vankomisin ve colistin) karşı sırasıyla 0.041, 0.662 ve 0.020 g mL⁻¹ sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Sentezlenen AgNP lerin MİK değerleri

Organizma	AgNP	Antibiyotik	Gümüş Nitrat
S. aureus ATCC29213	0.0414	0.500	0.5
E. coli ATCC25922	0.6625	0.125	1.0
C. albicans	0.0207	0.500	0.5

Elde edilen sonuçlarda AgNP'lerin gümüş nitrate oranla daha belirgin bir aktivite ortaya koyduğu Çizelge 1'de de görülmektedir. Benzer bir çalışmada sentezlenen Bitki kaynaklı AgNP'lerin *S. aureus* ATCC 29213 ve *E. coli* ATCC 25922 karşı güçlü bir antibakteriyel aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir (Shao ve ark., 2018).

SONUÇ

Bu çalışmada, *Hypericum Triquetrifolium Turra* bitkisi kullanılarak gümüş nanopartekülleri sentezlendi. Çevre dostu sentez yöntemi ısı, enerji, herhangi bir chaz gerekmeksizin ve doğaya zararlı kimyasal

kullanılmadan çok kısa sürede gümüş nanopartekülleri sentezlendi. Elde edilen gümüş nanoparteküller FT-IR, UV-vis, XRD, SEM-EDAX ve TGA-DTA cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Çevre dostu sentez yöntemle sentezlenmiş gümüş nanopartiküller antimikrobiyal uygulamalara, biyosensör malzemelere, katalitik uygulamalara, kompozit fiberlere, kriyojenik süper iletken malzemelere, kozmetik ürünlere, ve elektronik bileşenlere dahil olmak üzere bir çok alanda kullanılarak yeni çalışma alanlarında uygulanabilir. Ayrıca biyolojik yolla sentezlenen gümüş nanoparteküllerin iyi bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı MAÜ.BAP.18.SHMYO.040 nolu proje ile destekleyen Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Abinaya M, Vaseeharan B, Divya M, Sharmili A, Govindarajan M, Alharbi N. S, Benelli G. 2018. Bacterial Exopolysaccharide (EPS)-Coated ZnO Nanoparticles Showed High Antibiofilm Activity and Larvicidal Toxicity against Malaria and Zika virus Vectors. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45: 93–103. doi:10.1016/j.jtemb.2017.10.002
- Alam M. T, Rauf M. A, Siddiqui G. A, Owais M, Naeem A. 2018. Green Synthesis of Silver Nanoparticles, Its Characterization, and Chaperone-Like Activity in The Aggregation Inhibition of α -Chymotrypsinogen A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120: 2381–2389. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.09.006
- Arumai Selvan D, Mahendiran D, Senthil Kumar R, Kalilur Rahiman A. 2018. Garlic, Green Tea and Turmeric Extracts-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Phytochemical, Antioxidant and in Vitro Cytotoxicity Studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 180: 243–252. doi:10.1016/j.jphotobiol.2018.02.014
- Babu S. A, Prabu H. G. 2011. Synthesis of AgNPs Using The Extract of Calotropis Procera Flower at Room Temperature. *Materials Letters*, 65 (11): 1675–1677. doi:10.1016/j.matlet.2011.02.071
- Baran F. 2019. Synthesis, Characterization and Investigation of Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles From *Cydonia Oblonga* Leaf. *Applied Ecology and Environmental Research*, 17 (2): 2583–2592.
- Dehviri M, Ghahghaei A. (2018). The Effect of Green Synthesis Silver Nanoparticles (AgNPs) From *Pulicaria Undulata* on the Amyloid Formation in α -Lactalbumin and the Chaperon Action of α -Casein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108: 1128–1139. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.040
- Gunalan S, Sivaraj R, Rajendran V. 2012. Green Synthesized ZnO Nanoparticles against Bacterial and Fungal Pathogens. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (6): 693–700. doi:10.1016/j.pnsc.2012.11.015
- Hemmati S, Rashtiani A, Zangeneh M. M, Mohammadi P, Zangeneh A, Veisi H. 2019. Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles using *Fritillaria* Flower Extract and Their Antibacterial Activity Against some Human Pathogens. *Polyhedron*, 158: 8–14. doi:10.1016/j.poly.2018.10.049
- Khan Z. U. H, Khan A, Chen Y. M, Shah N. S, Khan A. U, Muhammad N, Wan P. 2018. Enhanced Antimicrobial, Anti-Oxidant Applications of Green Synthesized ANPs- An Acute Chronic Toxicity Study of Phenolic Azo Dyes & Study of Materials Surface using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 180: 208–217. doi:10.1016/j.jphotobiol.2018.02.015

- Nadaroglu H, Cicek S, Gungor A. A. 2017. Removing Trypan Blue Dye using Nano-Zn Modified Luffa Sponge. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 172: 2–8. doi:10.1016/j.saa.2016.08.052
- Nanda A, Nayak B. K, Krishnamoorthy M. 2018. Antimicrobial Properties Of Biogenic Silver Nanoparticles Synthesized from Phylloplane Fungus, *Aspergillus Tamarii*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 16: 225–228. doi:10.1016/j.cbab.2018.08.002
- Patil M. P, Singh R. D, Koli P. B, Patil K. T, Jagdale B. S, Tipare A. R, Kim G. Do. 2018. Antibacterial Potential Of Silver Nanoparticles Synthesized Using *Madhuca Longifolia* Flower Extract as a Green Resource. *Microbial Pathogenesis*, 121: 184–189. doi:10.1016/j.micpath.2018.05.040
- Patra J. K, Das G, Baek K. H. 2016. Phyto-Mediated Biosynthesis of Silver Nanoparticles using the Rind Extract of Watermelon (*Citrullus Lanatus*) under Photo-Catalyzed Condition and Investigation of Its Antibacterial, Anticandidal and Antioxidant Efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 161: 200–210. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.05.021
- Saravanakumar K, Chelliah R, Shanmugam S, Varukattu N. B, Oh D. H, Kathiresan K, Wang M. H. 2018. Green Synthesis and Characterization of Biologically Active Nanosilver from Seed Extract of *Gardenia Jasminoides* Ellis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 185: 126–135. doi:10.1016/j.jphotobiol.2018.05.032
- Shao Y, Wu C, Wu T, Yuan C, Chen S, Ding T, Hu Y. 2018. Green Synthesis of Sodium Alginate-Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111: 1281–1292. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.01.012
- Swamy M. K, Akhtar M. S, Mohanty S. K, Sinniah U. R. 2015. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles using Fruit Extract of *Momordica Cymbalaria* and Assessment of Their in Vitro Antimicrobial, Antioxidant and Cytotoxicity Activities. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151: 939–944. doi:10.1016/j.saa.2015.07.009
- Wang M, Zhang W, Zheng X, Zhu P. 2017. Antibacterial and Catalytic Activities of Biosynthesized Silver Nanoparticles Prepared by using an Aqueous Extract of Green Coffee Bean as a Reducing Agent. *RSC Advances*, 7 (20): 12144–12149. doi:10.1039/c6ra27706c
- Yasin S, Liu L, Yao J. 2013. Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Bamboo Leaves Extract and Their Antimicrobial Activity. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 1: 77–84. doi:10.3993/jfbio3201307

Synthesis and Characterization of Methacrylamide Based Hydrogels

Semiha KUNDAKCI^{1*}

ABSTRACT: In this study, it was aimed that produce new polymeric hydrogels and that investigate the equilibrium swelling properties. Chemically crosslinked copolymeric hydrogels, composed of methacrylamide (MAAm) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) were prepared via free radical copolymerization method. The obtained copolymeric hydrogels were characterized with FT-IR analysis and SEM techniques. In addition, swelling tests 25 °C were applied to all the synthesized samples and swelling characterization studies were performed. The influences of reaction variables such as monomer/*co*-monomer composition, crosslinker amount on swelling properties of hydrogels were investigated. When the swelling results are evaluated; It was observed that all polymeric samples showed different swelling and diffusion properties depending on their composition.

Keywords: methacrylamide, hydrogel, swelling.

Metakrilamid Esaslı Polimerik Hidrojellerin Denge Şişme Çalışmaları

ÖZET: Bu çalışmada, yeni polimerik hidrojellerin üretilmesi ve denge şişme özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Metakrilamid (MAAm) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS)'den oluşan kimyasal çapraz bağlı hidrojeller, serbest radikal kopolimerleşme yöntemi ile hazırlanmışlardır. Elde edilen kopolimerik hidrojeller FTIR analizleri ve SEM teknikleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca tüm sentezlenen numunelere 25 °C'de şişme testleri uygulanmış ve şişme karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellerin şişme davranışları üzerine monomer/yardımcı monomer bileşimi ve çapraz bağlayıcı miktarı gibi reaksiyon değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Şişme sonuçları değerlendirildiğinde; tüm polimerik örneklerin bileşimlerine bağlı farklı şişme ve difüzyon özellikleri gösterdikleri belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: metakrilamid, hidrojel, şişme.

¹ Semiha KUNDAKCI (Orcid ID: 0000-0001-9584-6129), Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Aydın Adnan Menderes University, 09100-Efeler, Aydın-Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Semiha KUNDAKCI, e-mail: skundakci@adu.edu.tr

INTRODUCTION

Hydrogels which the major constituent is water are a particular class of polymers. Polymeric hydrogels possess numerous properties such as highly hydrophilic nature, soft and rubbery structure, 3 D network structure, the ability to absorb of water, physiological fluids, dye and heavy metal ions that make them ideal candidates for use in many areas. Hydrophilic groups such as -OH, -O=COH, -O=CNH, -O=CNH₂, -SO₃H, etc. that located within the network structure that provides the hydrophilicity of the structure cause significant changes in the swelling and adsorption properties of the polymeric hydrogels. Properties such as structure of polymer, characteristics of swelling medium, polymer-solvent interactions and crosslinker type and amount are some of the variable effecting the water absorption characteristics of ionic hydrogels. Polymeric hydrogels which can be modified according to the desired purpose are polymeric materials with many uses such as food industry, personal care products, biomedicine, separation process and water purification. (Peppas et al., 2000; Ganji et al., 2010; Koetting et al., 2015; Sunitha et al., 2015; Singhal and Gupta, 2016; Wan et al., 2016).

The goal of the present paper was to design methacrylamide-based hydrogels crosslinked with *N, N'* methylenebisacrylamide (NMBA) and to study the impact of these polymeric hydrogels on swelling properties. For this purpose, methacrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (MAAm/AMPS) hydrogels having different compositions were synthesized in an aqueous medium with the free radical polymerization reaction. The structural, surface and swelling characteristics of the polymeric samples were examined. The associated swelling parameters commonly used for the characterization of synthesized hydrogels were calculated using dynamic swelling tests at

25 °C and the mechanism of diffusion was tried to be explained.

MATERIALS AND METHODS

The monomer (MAAm) used in the present study was purchased from Sigma-Aldrich. AMPS used as co-monomer was provided by Aldrich Chemical Co., Milwaukee, US. NMBA (Sigma-Aldrich Steinheim, Germany) was used as a crosslinker to ensure cross-linking. Ammonium persulphate (APS) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED), which were used as initiators and accelerators, were bought from Merck. Ethyl alcohol was purchased from Sigma-Aldrich.

General procedure for the polymerization of MAAm/AMPS hydrogels

Copolymeric hydrogels were synthesized from crosslinking of MAAm and AMPS monomers with NMBA using the free radical copolymerization method. In the synthesis stage, initiator (APS) and accelerator (TEMED) were used. The copolymeric hydrogels having different monomer and cross-linker compositions were synthesized. Detailed MAAm/AMPS hydrogels formulations are given in Table 1.

A typical MAAm/50AMPS₁ synthesis was as follows:

MAAm (1.0 g) was dissolved in a 2.0 mL water-ethanol mixture (1:1%) at room temperature. AMPS (50 mg) was then added to this solution and stirred until a homogeneous monomer mixture was formed. Then, 0.25 mL of NMBA (2% w/v), 0.2 mL APS (5.0 g/100 mL water) and 0.25 mL (1% v/v) of the TEMED were added to the mixture, respectively.

After all the components were homogeneously mixed, the resulting mixture was transferred to the PVC straws (3 mm diameter) and then kept at 60 ° C for 30 minutes until polymerization was complete. The long cylindrical copolymeric samples obtained after

copolymerization were cut into pieces (3-4 mm in length) and the samples were then placed in distilled water to remove any water-soluble monomer and other components that remained unreacted. Distilled water was changed regularly 3 times a day for 4 days. The hydrogels were

first dried in air and then dried in vacuo and kept for further use.

Phases of the synthesis and swelling of copolymeric hydrogels were presented in Figure 1.

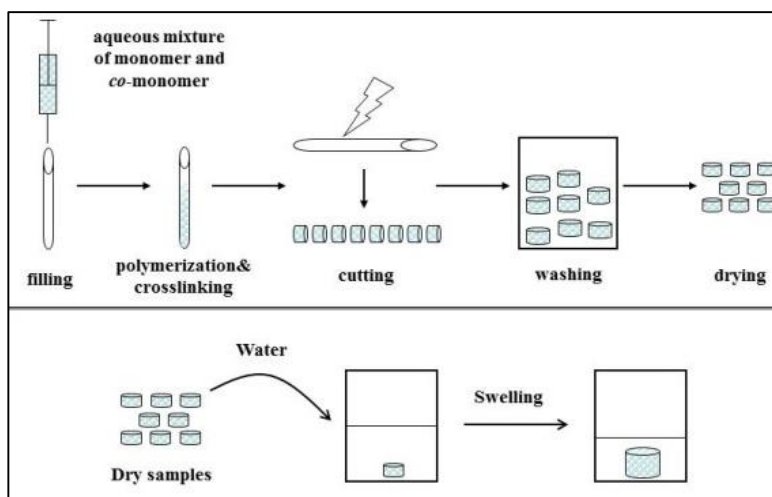


Figure 1. The steps of the preparation and swelling of copolymeric hydrogels.

Synthesis of MAAm/AMPS hydrogels with different compositions

Figure 2 presents the molecular structure of monomers and their possible binding mechanism. To examine the effect of the amount of MAAm, AMPS and crosslinker on the

swelling performance, polymeric samples were prepared in different formulations by applying the above mentioned procedure. Detailed MAAm/AMPS hydrogels formulations are given in Table 1.

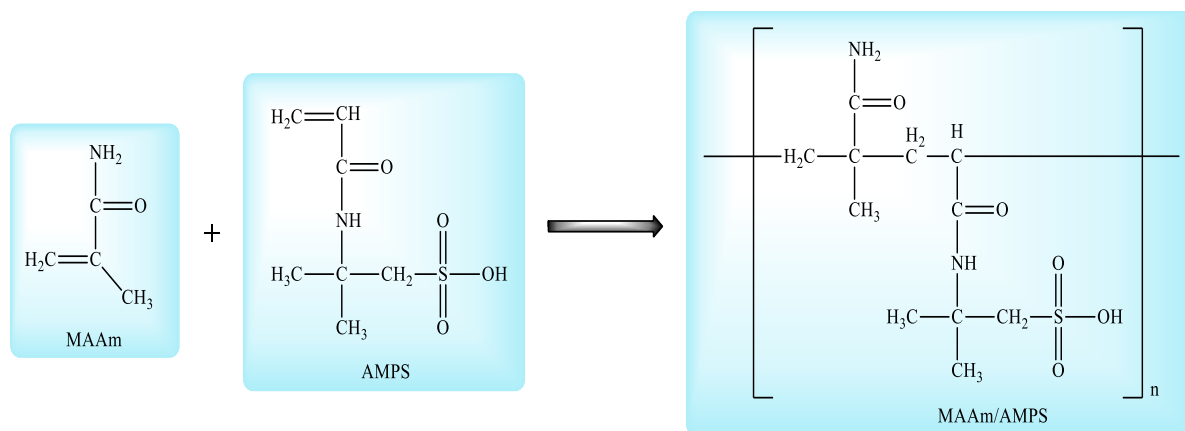


Figure 2. The molecular structure and the probable binding mechanism of monomers.

Table 1. Combinations of polymeric hydrogels prepared in different formulations

	Abbreviation	MAAm (mmol)	AMPS (mmol) x10 ²	NMBA (mmol) x10 ²
1	MAAm/0 AMPS ₁	11,75	0.0	1.62
	MAAm/50 AMPS ₁		24.13	
	MAAm/100 AMPS ₁		48.25	
	MAAm/150 AMPS ₁		72.38	
2	MAAm/0 AMPS ₂	11,75	0.0	3.24
	MAAm/50 AMPS ₂		24.13	
	MAAm/100 AMPS ₂		48.25	
	MAAm/150 AMPS ₂		72.38	
3	0.75 MAAm/100 AMPS ₁	8.81	48.25	1.62
	0.75 MAAm/100 AMPS ₂		48.25	3.24
4	MAAm/100/AMPS _{1,5}	11,75	48.25	2.43
5	MAAm/0 AMPS _{1,5}	11,75	0.0	2.43

APS (4.38×10^{-2} mmol) and TEMED (1.67×10^{-2} mmol) were used in all hydrogel systems

The sub-indices indicate the percentage of the content of the crosslinker.

RESULTS and DISCUSSION

Characterization of the hydrogels

Spectroscopic characterization and swelling characterization methods were used for characterization of synthesized hydrogels. In addition, scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken to inform about the surface properties of the crosslinked structures.

FT-IR spectral analysis

FT-IR/ATR analysis was performed for structural characterization. Functional groups of MAAm/AMPS hydrogel systems with different compositions were examined by FT-IR spectroscopy Thermo Scientific Nicolet is 10 SMARTt FT-IR/ATR (United States of America) using ATR apparatus.

Figure 3 represents the FT-IR spectrum of MAAm and MAAm/AMPS hydrogels were scanned from 400 to 4000 cm^{-1} . In Figure 3 (a), a strong and broad absorption band has been observed at between 3600-3000 cm^{-1} owing to N-H groups of MAAm and AMPS. The peak monitored between 1500-2000 cm^{-1} shows the tensile vibration of carbonyl (C=O) groups in the structure of MAAm and AMPS. It is thought that the characteristic peaks at 1000-1500 cm^{-1} are due to the presence of C-C (1300–1500 cm^{-1})

bending vibrations and C-N (1000–1300 cm^{-1}) stretching vibration. On the other hand, the peak at 2900–3100 cm^{-1} show C-H stretching of CH₂ groups. The peak observed at 1040 cm^{-1} is typical characteristic peak of the SO groups in the AMPS units. While this peak was not observed in MAAm, it was determined that the intensity of this peak with the amount of AMPS added to the structure increased (Durmaz and Okay, 2000; Barati et al., 2013; Kousar et al., 2018). The FT-IR spectra of original MAAm and AMPS are shown in Figure 3 (b).

SEM analysis

Investigation of surface morphologies of synthesized polymeric samples was performed using scanning electron microscopy (Carl Zeiss 300 VP). Dry polymeric hydrogels were coated with an electrically conductive material (gold) prior to analysis. (Quorum Q150 RES).

The micrographs of cross-linked MAAm and MAAm/AMPS hydrogels containing 1.0 and 2.0 v% of crosslinker are depicted in Figure 4. It is seen that all polymeric hydrogels show a porous surface. Furthermore, the SEM images indicate that the MAAm₁ and MAAm/AMPS₁ hydrogels have a more porous structure and open channels in contrast to MAAm₂ and

MAAm/AMPS₂. Therefore, as seen in Table 2, where swelling values are presented, the polymeric network with a more porous structure

facilitates the penetration of the water molecules and eventually increases the swelling values.

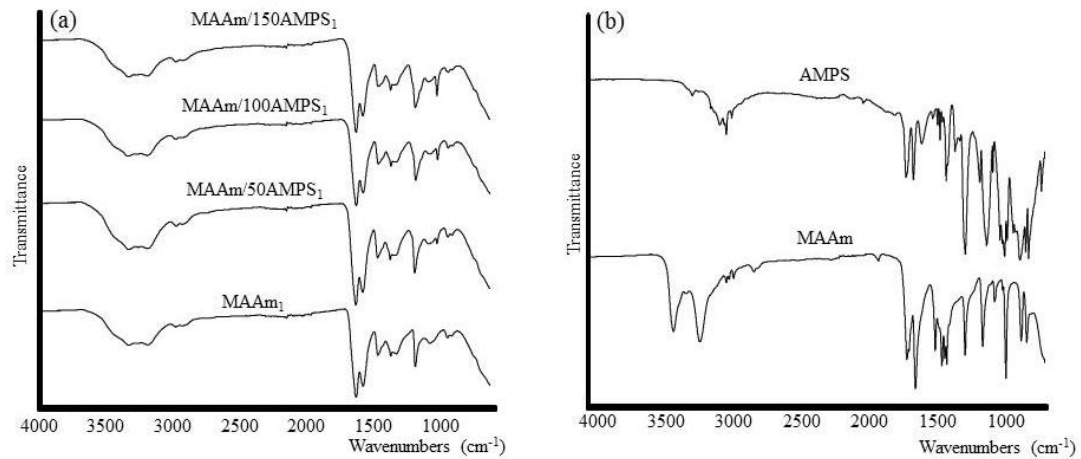


Figure 3. FT-IR spectra of polymeric hydrogels (a) and pure MAAm and pure AMPS (b)

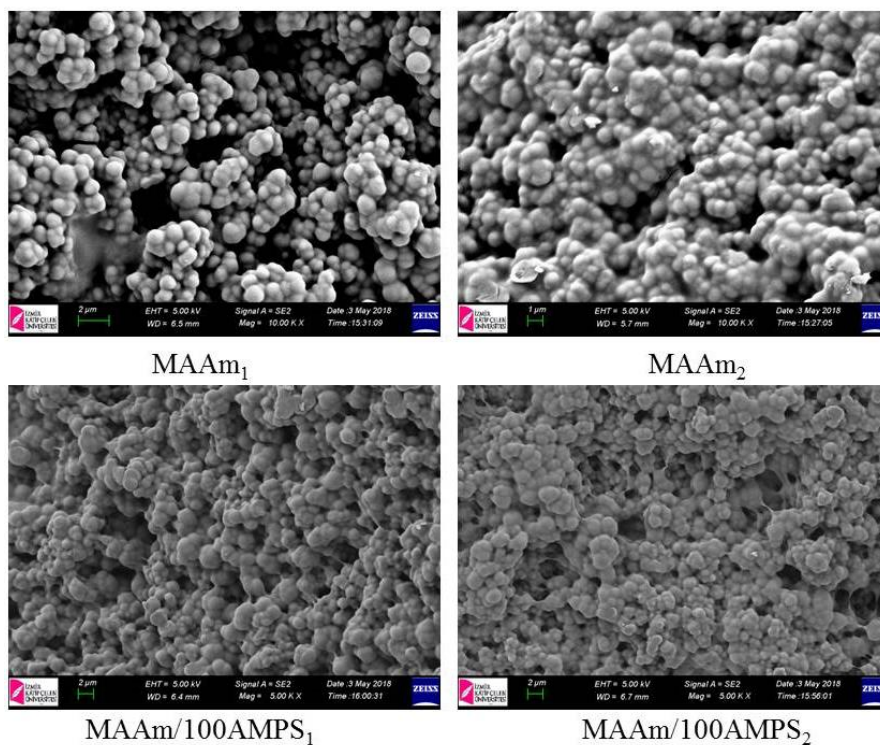


Figure 4. SEM micrographs for polymeric hydrogels

Swelling studies

Dry hydrogels exhibit swelling behavior when contacted with a suitable solvent. Among the properties of the polymer and solvent, there

is a fundamental relationship affecting swelling. In the water bath where the temperature of 25 °C was kept constant, swelling tests were performed at predetermined time intervals. Dry polymeric samples, pre-weighed and known their mass,

were transferred to the beaker containing 40 mL of deionized water. Periodically surface water of samples removed from the water were dried by absorbent paper, weighed and then returned to the same swelling environment. The same process was continued until the time-invariant mass values were obtained.

The swelling values of hydrogels (PS%) were calculated according to Equation 1. (Kundakci et al., 2008; Pal et al., 2009; Karadağ et al., 2017).

$$PS\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Here m_t is the mass of water absorbed gel (at time t) and m_0 is the mass of the initial dry state of the gel ($t = 0$).

Water uptake of new MAAm-based MAAm/AMPS hydrogels crosslinked with NMBA was monitored, and the swelling isotherms calculated by Equation 1 were presented in Figure 5.

Figure 5 shows that the swelling increases over time until it reaches the equilibrium state and then remains constant. This constant swelling value is defined as the equilibrium percentage swelling value ($PS_{eq}\%$) and is presented in Table 2 for all hydrogel systems.

Effect of monomer: The monomers used in the present work are the AMPS with

hydrophilic groups and the MAAm having both hydrophilic and hydrophobic groups.

Firstly, the influence of AMPS on swelling properties of hydrogels was examined by varying the amount of AMPS (50-150 mg) added. Table 2 indicates that $PS_{eq}\%$ values of MAAm₁ hydrogels is 317% for samples but $PS_{eq}\%$ of MAAm/AMPS₁ hydrogels are 456%–1225% with the addition of AMPS units into MAAm hydrogels. The increase in swelling values was also observed in MAAm/AMPS₂ hydrogels by increasing the amount of AMPS as presented in Table 2. This is due to the fact that the AMPS units, which carry quite a number of hydrophilic groups, increase the hydrophilic character of the polymeric chain. Therefore, the increase of AMPS content in all copolymeric hydrogels resulted in an increase in $PS_{eq}\%$ values.

Secondly, when the amount of AMPS in hydrogel structures was kept constant (100 mg) and MAAm was reduced to 0.75g, an increase in swelling results as shown in Table 2 was observed. With the decrease in the amount of MAAm, it can be considered that the increase in swelling values due to the decrease of hydrophobic groups in the structure of the hydrogel.

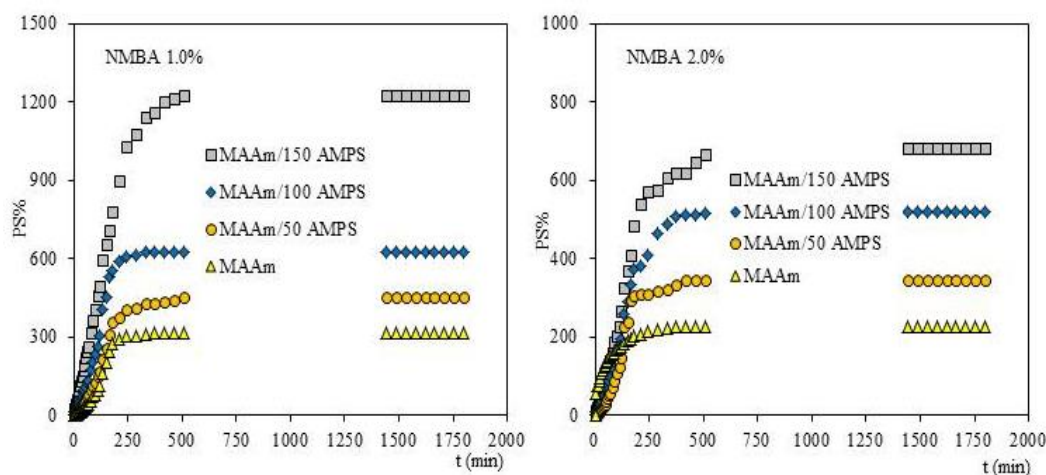


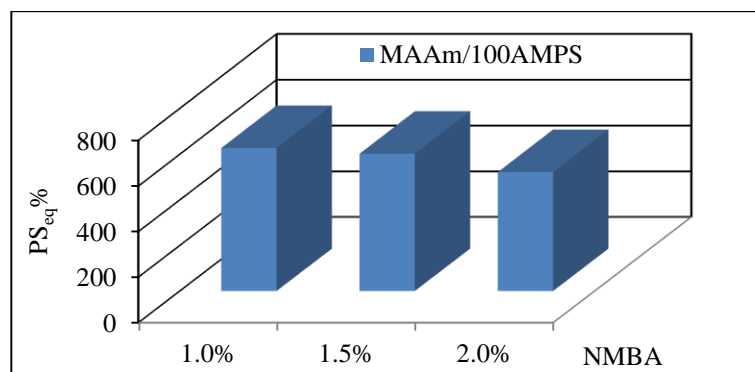
Figure 5. Swelling isotherms of polymeric hydrogels

Table 2. Experimentally obtained parameters of MAAm and MAAm/AMPS hydrogels

Hydrogel	PS _{eq} %	EWC%	n	kx10 ³	Dx10 ⁵
MAAm ₁	317	76.01	1.6061	0.17	36.88
1 MAAm/50 AMPS ₁	456	82.03	1.1526	1.43	39.43
MAAm/100 AMPS ₁	627	86.25	1.0810	2.41	46.33
MAAm/150 AMPS ₁	1225	92.46	0.9708	3.74	48.25
MAAm ₂	228	69.48	0.4721	0.16	10.17
2 MAAm/50 AMPS ₂	348	77.67	1.6153	0.19	68.82
MAAm/100 AMPS ₂	522	83.92	1.1596	1.48	42.15
MAAm/150 AMPS ₂	684	87.24	1.0173	2.89	36.05
3 0.75 MAAm/100 AMPS ₁	2095	95.44	1.0561	2.74	65.15
0.75 MAAm/100 AMPS ₂	588	84.10	1.0695	2.93	23.00
4 MAAm/100/AMPS _{1.5}	602	85.76	0.9910	3.49	44.25
5 MAAm/0 AMPS _{1.5}	289	74.27	1.5775	0.40	57.62

Effect of crosslinker: One of the factors affecting the swelling process in crosslinked copolymeric structures is the amount of crosslinker. In this study, NMBA with the hydrophilic properties as crosslinker was selected and the effect on swelling was investigated by using an amount ranging from 1.0% to 2.0%. When the results presented in

Table 2 are examined, it can be observed that the increase in the amount of crosslinker in the hydrogel structures decreases the swelling values (Figure 6). The observed decrease in swelling values could be attributed to an increase in the crosslinking density which reduces the pore size of the hydrogel.

**Figure 6.** Influence of crosslinker amount on equilibrium swelling values

The amount of water contained in the equilibrium state of hydrogel systems is defined as the equilibrium water content (*EWC*). The *EWC* value calculated using Equation 2 provides a lot of information about the properties of polymeric gels such as permeability, mechanical property, surface property and biocompatibility (Pedley et al., 1980; Lee et al., 2000).

$$EWC = \frac{\text{mass of water in the hydrogel}}{\text{total mass of swollen hydrogel}} \times 100 \quad (2)$$

For all polymeric hydrogels presented in Table 2, the *EWC* values were found to range from 69.48-95.44%. These values are quite compatible with the body's percent water content values (60%).

The Fick equation presented in Equation 3 is used to study the diffusion of water to the polymer matrix.

$$F = \frac{M_t}{M_s} = kt^n \quad (3)$$

F is the ratio of the amount of solvent that the gel receives at t time to the amount of solvent it receives in equilibrium and is defined as a swelling fraction. Diffusional exponent (n) and diffusion constant (k) values were calculated by using graphs of the linearized form ($\ln F = \ln k + n \ln t$) of Equation 3 to explain the macromolecular network and penetrant properties as well as the transport mechanism.

The Fick diffusion equation is applied to the absorption in the first 60% of the diffusion of water to the macromolecule network. In the case where n is 0.5, the diffusion type is defined as Fickian diffusion and the diffusion rate is slower than the relaxation rate. If n values are in the

range of $0.5 < n < 1.0$, then diffusion is the type of non-Fickian diffusion which diffusion rate and the relaxation rate are simultaneously active. When the diffusion rate is greater than the relaxation rate, $n > 1$ (Super Case II transport) (Ritger and Peppas, 1987; Dengre et al., 2000; Guilherme et al., 2015).

When Table 2 is examined, it is determined that the n values calculated for the purpose of explaining the transport mechanism of the water to the hydrogel network are greater than 1.0 (Super Case II transport). The Super Case II, the diffusion time of the water to hydrogels is greater than the relaxation.

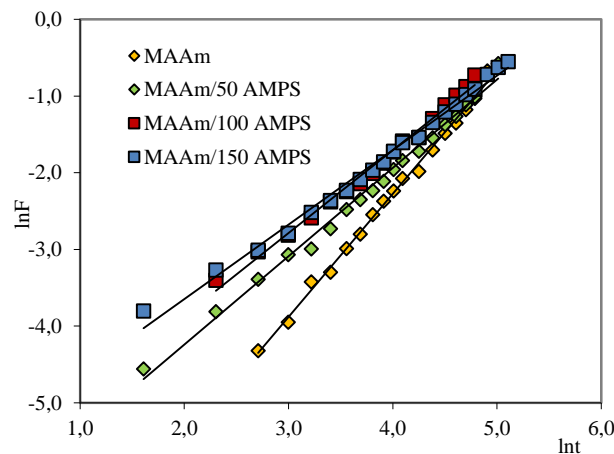


Figure 7. Graph of $\ln F$ versus $\ln t$ for the polymeric hydrogels (NMBA 1.0%)

Investigation of water diffusion events in hydrogels is important for clarifying the polymer behavior. Diffusion coefficient values applied to hydrogels with cylindrical structure, which is an important parameter for hydrogel characterization, were calculated by using Equation 4. (Dengre et al., 2000).

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4}\right)^{1/n} \quad (4)$$

Here, D is the symbol of the diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) calculated as the area of the polymeric hydrogel that the solvent molecules permeate per unit time, while r is the symbol of the radius of the polymeric hydrogels

having the cylindrical structure. k and n were previously described.

For all polymeric hydrogels synthesized in this study and presented in Table 2, the diffusion coefficient values vary between $10.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ - $68.82 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The increase in the number of AMPS units in the hydrogel structure has led to an increase in the gel area through which the solvent molecules pass through the unit time. In addition, D values decreased with increasing MAAm units and decreased with increasing amount of crosslinker. Dry and aqueous media appearance of chemically crosslinked hydrogel structures was presented in Figure 8.

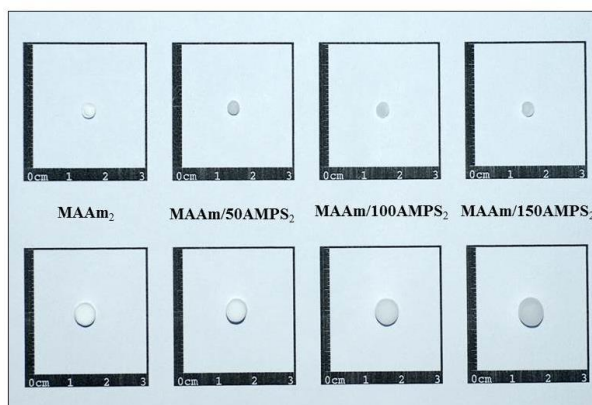


Figure 8. Dry (upper) and swollen (bottom) appearance of copolymeric hydrogels.

CONCLUSION

In recent years, polymeric structures with hydrogel matrix have been designed for various applications in different fields and their applicability has been investigated. One of the important characteristics of such hydrogels is their swelling behavior. The swelling parameters of the MAAm/AMPS hydrogels synthesized in this study were examined in terms of the amount of monomer and crosslinker. $PS_{eq}\%$ values are 317%–1225% for MAAm/AMPS₁ (NMBA 1.0%) and 228%–684% for MAAm/AMPS₂ (NMBA 2.0%). The increase in $PS_{eq}\%$ values in parallel with the increase in AMPS in all structures is thought to be due to the increase of hydrophilic groups in the polymeric structure. However, when the amount of MAAm and the amount of crosslinker were increased, the swelling values decreased. Equilibrium water content values, which is an important parameter for some biomedical applications, were found to be greater than 60% for all samples (69.48% - 95.44%). Consequently, the MAAm/AMPS hydrogels developed in this study can be suitable for use in aqueous areas such as water treatment, agriculture, pharmaceuticals and biomedical applications where a polymeric carrier may be required.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by Aydın Adnan Menderes University Scientific Research Projects (FEF 17017).

REFERENCES

- Barati A, Asgari M, Miri T, Eskandari Z, 2013. Removal and recovery of copper and nickel ions from aqueous solution by poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 6242-6255.
- Dengre R, Bajpai M, Bajpai SK, 2000. Release of vitamin B-12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: a kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 1706-1714.
- Durmaz S, and Okay O, 2000. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: Synthesis and characterization. *Polymer*, 41: 3693-3704.
- Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E, 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iranian Polymer Journal*, 19: 375-398.

- Guilherme MR, Aouada FA, Fajardo AR, Martins AF, Paulino AT, Davi MFT, Rubira AF, Muniz EC, 2015. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72: 365-385.
- Karadağ E, Yel B, Kundakcı S, Üzüm ÖB, 2017. Synthesis and application of acrylamide/sodium vinyl sulfonate/carboxymethylcellulose/zeolite hybrid hydrogels as highly swollen effective adsorbents for model cationic dye removal. *Desalination and Water Treatment*, 74: 402-414.
- Koetting M, Peters JT, Steichen SD, Peppas NA, 2015. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications. *Materials Science and Engineering R*, 93: 1-49.
- Kousar F, Malana MA, Chughtai AH, Khan MS, 2018. Synthesis and characterization of methacrylamide-acrylic acid-N-isopropylacrylamide polymeric hydrogel: degradation kinetics and rheological studies. *Polymer Bulletin*, 75: 1275-1298.
- Kundakci S, Üzüm ÖB, Karadağ E, 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. *Reactive & Functional Polymers*, 68: 458-473.
- Lee SJ, Kim SS, Lee YM, 2000. Interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(ethylene glycol) macromer and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 41: 197-205.
- Pal K, Banthia AK, Majumdar DK, 2009. Polymeric hydrogels: Characterization and biomedical applications-A mini review. *Designed Monomers and Polymers*, 12: 197-220.
- Pedley DG, Skelly PJ, Tighe BJ, 1980. Hydrogels in Biomedical Applications. *The British Polymer Journal*, 12: 99-110.
- Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H, 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50: 27-46.
- Ritger PL and Peppas NA, 1987. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. 7. Transport in thin coal sections. *Fuel*, 66: 1379-1388.
- Singhal R and Gupta K, 2016. A Review: Tailor-made hydrogel structures(classifications and Synthesis parameters). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55:1, 54-70.
- Sunitha K, Sadhana R, Mathew D, Reghunadhan Nair CP, 2015. Novel superabsorbent copolymers of partially neutralized methacrylic acid and acrylonitrile: Synthesis, characterization and swelling characteristics. *Designed Monomers and Polymers*, 19:6, 512-523.
- Wan T, Xiong J, Zhao Q, Wu D, Tang L, Liao L, Chen Q, 2016. Crosslinker effects on swelling and gel properties of pH-and temperature-responsive poly(NIPAM/IA/AM) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 73:1447-1458.

Investigation of Dissolution Kinetics of Tincal Mineral in Ammonium Acetate Solution in High Solid / Liquid Ratios

Mehmet Salih NAS^{1*}, Adnan YILDIZ²

ABSTRACT: The chemical formula of tincal mineral used in this study is $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. The tincal ore, one of the important boron minerals, is extracted around Eskişehir in Turkey. Herein, we investigated the kinetics of dissolution in different parameters such as concentration, particle size, solid / liquid ratio, mixing speed and reaction temperature in the ammonium acetate solution of tincal mineral. As a result, boric acid production obtained by dissolution of tincal mineral in ammonium acetate solution increased with temperature increase. However, in the dissolution process, boric acid production was found to be reduced by the increase in particle size and solid-liquid ratio.

Keywords: Boron minerals, tincal, ammonium acetate, dissolution, boric acid.

¹Mehmet Salih NAS (Orcid ID: 0000-0001-1092-5237), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye.

² Adnan YILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-9084-7608), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Mehmet Salih NAS, e-mail: msnas34@gmail.com

Bu çalışma Mehmet Salih NAS'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / *Received*: 15.03.2019
Kabul tarihi / *Accepted*: 16.04.2019

INTRODUCTION

Boron is an invaluable mineral in the industrial field. It is found in nature in the form of borates (oxides). The most important boron minerals are tincal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ulexite ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{CaO}_5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) and datolite ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Turkey has a very rich boron beds. Eskişehir- Kırka in Turkey are known to have the world's largest boron reserves. Boron minerals are used as raw materials in many industries (Balasubramanian et al., 2008; Dogan and Yartaşı, 2009; Garret, 1998; Ekmekyapar et al., 2008; Helvacı, 1978; Gönen et al., 2011; Ozmetin et al., 1996; Parks and Edwards, 2005). Boron compounds are a very important mineral used for different purposes such as cosmetics, leather, ceramics, rubber, paint, textile, agriculture and catalyst (Balasubramanian et al., 2008). One of the most important boron compounds is tincal. Tincal mineral, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, has a crystal structure and an odorless white color. It is also important for boric acid production by treating tincal mineral with different chemical solvents (King and Mbroo, 1992; Temur et al., 2000). Boric acid present in boron minerals and used extensively in boron industrially to produce some chemicals like boron carbide, boron phosphate, organic boron and esters est (Garret, 1998; King and Mbroo, 1992; Ozmetin et al., 1996). Literature contains various works about the dissolution of boron compounds in aqueous solution medium. The studies related to the dissolution of boron minerals are briefly summarized below. Researchers performed the study in an oxalic acid environment to dissolve the tincal mineral (Abali et al., 2006;2007). In addition, it was observed in the dissolution reaction that it increased with temperature and mixing speed, decreased with solid / liquid ratio

and decrease in particle size. The researchers investigated the dehydration and dissolution kinetics of tincal ore of boron compounds from the Kırka region. The effect of both tincal and calcined tincal samples on different parameters in both water and hydrochloric acid solutions was investigated (Gedikbey and Birlik, 2004). The researchers observed that contents of tincal in boron mineral were completely removed from the crystal in the range of 350-400 °C. The dehydration kinetics of both tincal and borax mineral from boron compounds were analysed using DTA and TGA analysing methods (Ekmekyapar et al., 1997). Researchers treated with ammonium carbonate solution to examine the kinetic mechanisms of tincal mineral. They determined that the dissolution rate increased with increasing mineral concentration and reaction temperature and the rate of dissolution was decreased as the particle size and solid-liquid ratio decreased (Yıldız et al., 2010). In experiments, it was aimed to investigate the dissolution rate of the tincal ore in ammonium acetate solutions on parameters such as particle size, solution concentration, mixing speed, solid-liquid ratio and reaction temperature.

MATERIAL AND METHODS

The tincal mineral used in the studies was obtained from Eskişehir Kırka Eti Bor facilities belonging to Etibank. The mineral was removed from the mineral bed without being cleaned from the impurities and it was broken by a laboratory size breaker. Ore, A.S.T.M. with standard sieves divided into grain sizes of -14 + 30, -30 + 40, -40 + 60, -60 + 140 mesh. Some properties of the tincal mineral used in the study and the experimentally determined chemical composition are given in Table 1.

Table 1. The chemical composition of tincal used in experiments

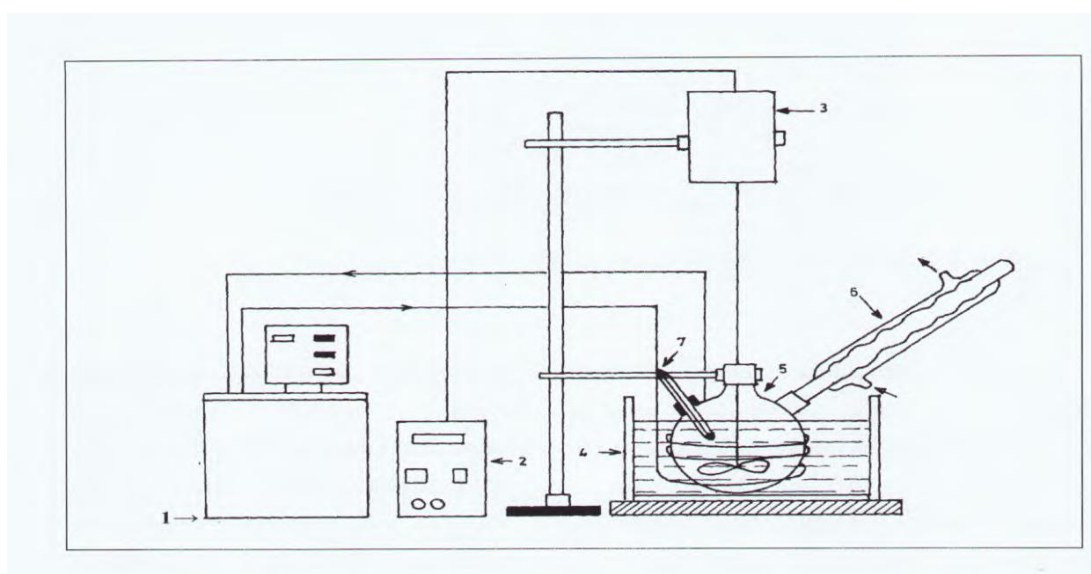
Constituent	Percentage present (%)
Na ₂ O	14.88
B ₂ O ₃	34.06
H ₂ O	41.10
SiO ₂	1.2
CaO	4
Others	4.76

Dissolution was carried out at 250 ml of a double-walled glass reactor and at atmospheric pressure. A mechanical stirrer is used for mixing and the HAAKE circulator is used at a constant temperature to keep the reaction temperature

constant. The parameters and parameter values used in decoding operations are given in Table 2. These parameters were examined between 3-30 minutes.

Table 2. Parameters used in the operation and the value of these parameters

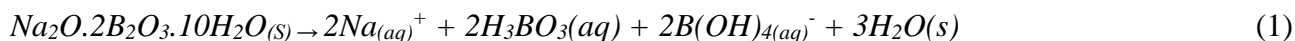
Constituent	Values
Particle size (mesh)	-14+30, -30+40*, -40+60, -60+140
Solution concentration (mol.ml ⁻¹)	0.01*, 0.02, 0.035, 0.050
Solid / Liquid Ratio (g.ml ⁻¹)	0.04*, 0.06, 0.08, 0.1,
Reaction Temperature (K)	293.15, 299.15*, 307.15, 315.15
Mixing Speed (dev. Min. ⁻¹)	350, 500*, 800, 1100

**Figure 1.** Experimental setup used in working processes. 1.Constant temperature circulator.2.Tachometer (Speed Adjuster), 3. Mechanical mixer, 4.Constant temperature bath, 5. Reactor, 6. Back-cooler, 7. Thermometer.

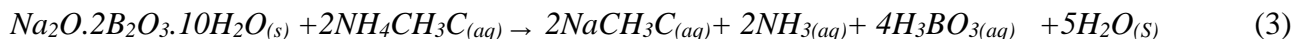
RESULTS AND DISCUSSION

Dissolution rate of tincal ore in NH₄CH₃COO solutions; The effects of grain size, acid concentration, solid-liquid ratio, mixing speed and reaction temperature were investigated.

The possible dissolution process and reactions of the tincal ore when added to the ammonium acetate solution are as follows:



The total reaction is;



Effect on particle size resolution

To examine the composition of the grain size, fractions of -14 + 30, -30 + 40, -40 + 60, -60 + 140 mesh were taken. In the experiments, the reaction temperature was 293.15 K, the acid concentration was 0.01 M, the solid-liquid ratio was 4 g / 100 ml, the mixing rate was fixed at 500

rpm. The effect of grain size on the transformation speed was investigated and the results are shown in Figure 2. As can be seen, as the particle size decreases, the rate of conversion of tincalin boric acid is increased in unit time.

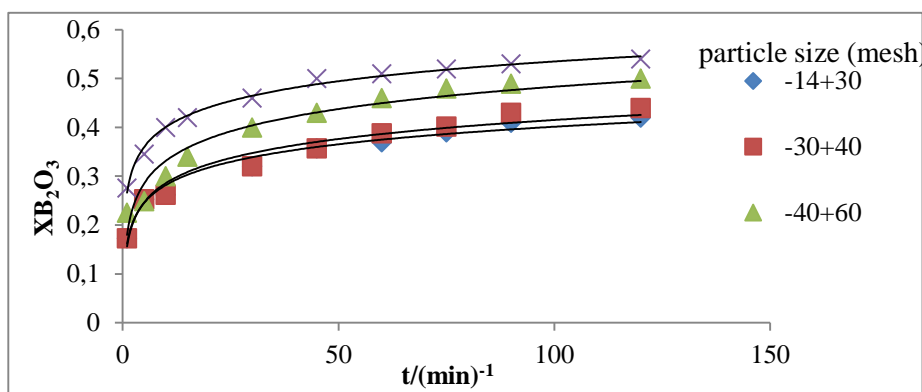


Figure 2. Effect on particle size resolution on the rate of conversion of tincal ore to boric acid

The effect of solution concentration on the rate of conversion of tincal ore to boric acid

The effect of acid concentration was investigated using the first acid concentrations of 0.01, 0.02, 0.035 and 0.05 moles, respectively. In

the experiments, the reaction temperature was 299.15 K, the solid-liquid ratio was 4 g / 100 ml, the mixing speed was 500 rpm and the ore size was kept as (-30 + 40) mesh. The results are plotted in Figure 3. As can be seen, increasing the acid concentration increased the dissolution rate.

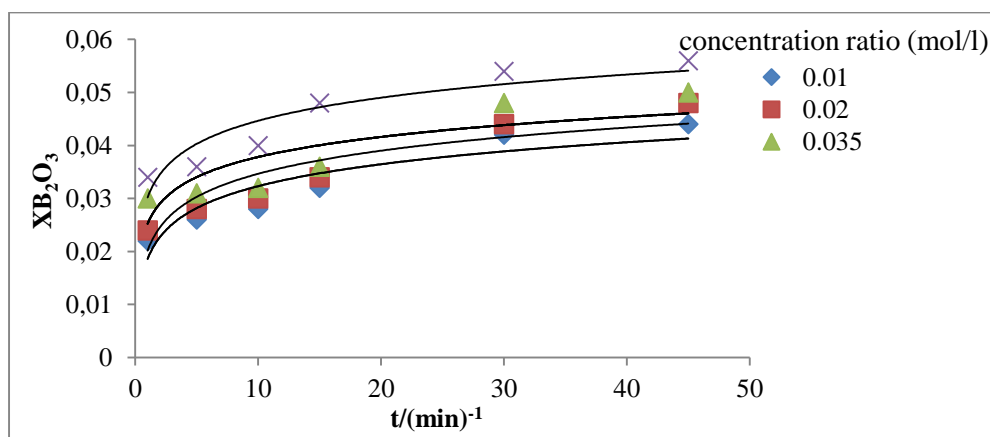


Figure 3. The effect of solution concentration on the rate of conversion of tincal ore to boric acid

Effect of solid-liquid ratio and temperature on Solubility

The effect of the solid-liquid ratio was examined using solid-liquid ratios of 0.04, 0.06, 0.08 and 0.1 g. The results are plotted in Figure 4. As can be seen, the rate of dissolution decreased by increasing the solid-liquid ratio. The effect of the reaction temperature was examined using

reaction temperatures of 20, 26, 34 and 42 °C. In the experiments, the solution concentration was 0.01 M, the ore size was -30 + 40 mesh, the solid-liquid ratio was 4 g / 100 ml and the mixing speed was kept constant at 500 rpm. The test results are shown in Figure 5. As a result, the dissolution rate at 42 °C was highest.

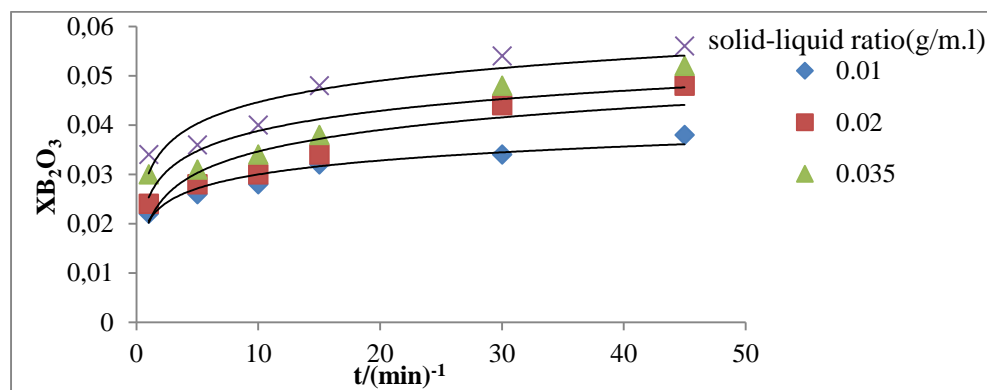


Figure 4. Effect of solid-liquid ratio and on Solubility

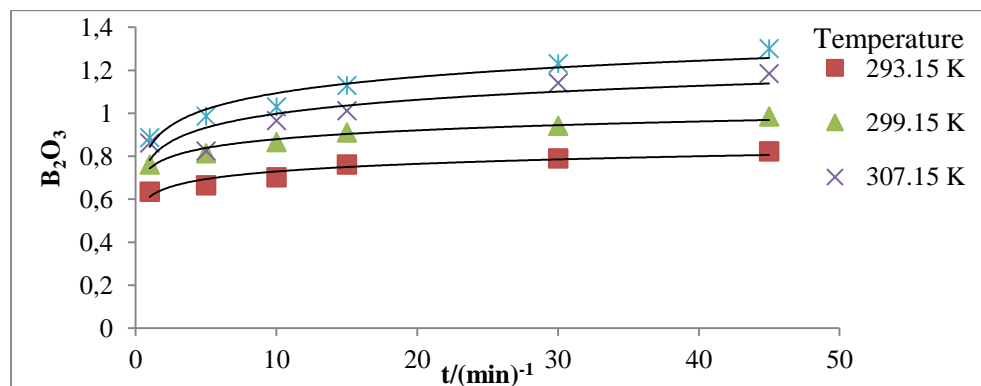


Figure 5. The effect on the reaction temperature of conversion of tincal ore to boric acid

CONCLUSION

In experiments, it was aimed to investigate the dissolution rate of the tincal ore in ammonium acetate solutions on parameters such as particle size, solution concentration, mixing speed, solid-liquid ratio and reaction temperature. In order to examine the effect of grain size on the transformation rate, fractions of -14 + 30, -30 + 40, -40 + 60, -60 + 140 mesh were used. In the trials, the reaction temperature was 299.15K, the

solution concentration was 0.01 M, the solid-liquid ratio was 4 g / 100 ml, the mixing speed was 500 rpm. As shown in Fig. 5, the dissolution rate increases as the grain size decreases. By decreasing the particle size, the number of particles per unit weight and thus the surface area increases. As the contact surface between the fluid reactant and the solid particle will increase, the conversion fraction is expected to increase. The effect of the solution concentration on the

dissolution rate increased with increasing acid concentration and the rate of dissolution. As shown by the transfer to figure 3, the rate of conversion decreases with the increase of the solid / liquid ratio. As the amount of solids in the environment increased, the rate of conversion was also reduced due to the decrease in the amount of liquid converted into solids. It was determined that the mixing speed in the studied range did not have any significant effect on the conversion fraction of tincaline. During the dissolution of the tincal, a mixing speed (500 rpm) in which the full suspension can be achieved appears to be sufficient. As can be seen in figure 5, with the increase in temperature, the amount of tincalin which is converted into boric acid in unit time increases rapidly due to the increase in the average kinetic energies of the molecules and the number of unit collisions per unit time.

REFERENCES

- Abalı Y, Bayca S.U, Mistincik E, 2006. Kinetics of Oxalic Acid Leaching of Tincal, *Chem. Eng. J.*, 123, 25–30.
- Abalı Y, Bayca S.U, Guler A.E, 2007. The Dissolution Kinetics of Tincal in Phosphoric Acid Solutions, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 5(1).
- Balasubramanian R, Lakshmi Narasimhan T.S, Viswanathan R, Nalini S, 2008. Investigation of the vaporization of boric acid by transpiration thermogravimetry and Knudsen effusion mass spectrometry, *J. Phys. Chem.*, B 112, 13873–13884.
- Dogan H.T, Yartaşı A, 2009. Kinetic investigation of reaction between ulexite ore and phosphoric acid, *Hydrometallurgy.*, 96, 294–299.
- Ekmekyapar A, Demirkıran N, Künkül A, 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions, *Chem. Eng. Res. Design.*, 86, 1011–1016.
- Ekmekyapar A, Baysar A, Kunkul A, 1997. Dehydration Kinetics of Tincal and Borax by Thermal Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3487–3490.
- Garret D.E, 1998. Borates, Academic Press, New York.
- Gedikbey T, Birlik E, 2004. Kırka Tinkalinin Dehidratasyonunun ve Çözünürlüğünün Belirlenmesi, Paper Presented at The 2nd International Boron Symposium, September 23–25, in Eskişehir, Türkiye.
- Gönen M, Balköse D, Ülkü S, 2011. Supercritical ethanol drying of zinc borates of $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ and $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, *J. Supercrit. Fluids.*, 59, 43–52.
- Helvacı C, 1978. A Review of The Mineralogy of The Turkish Borate Deposits, *Mercian Geol.*, 6, 257–270.
- King R.B, Mbroo R. B, 1992. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol 1, John Wiley & Sons, New York.
- Özdemir M, Kıpçak İ, 2010. Recovery of boron from borax sludge of boron industry, *Miner. Eng.*, 23, 685–690.
- Ozmetin C, Kocakerim M, Yapıcı S and Yartası A, 1996. A Semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH_3COOH Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2355–2359.
- Parks J.L, Edwards M, 2005. Boron in the Environment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 35, 81–114
- Temur H, Yartası A, Copur M and Kocakerim M, 2000. The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H_3PO_4 Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4114–4119.
- Yıldız A, Nas M. S, Kubilay S, Yılmaz S, 2010. Dissolution and Mechanism of Tincal in Ammonium Carbonate Solutions, *Asian J. Chem.*, 22, 765–771.

Trace Element Analysis in Some Plants Species by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Ismail YENER^{1*}

ABSTRACT: In this study, the whole parts of eight edible and medicinal species (*Alcea rosea*, *Carduus pycnocephalus* subsp. *albidus*, *Euphorbia gaillardotii*, *Euphorbia macroclada*, *Hypericum triquetrifolium*, *Kickxia lanigera*, *Malvella sherardiana* and *Mentha longifolia* subsp. *noeana*) were determined for their trace element (Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Se) contents using ICP-OES. Before the whole plant parts were analyzed by ICP-OES, the porcelain crucibles were ashed and dissolved by adding concentrated nitric acid and hydrogen peroxide. The accuracy of the method was assessed by NCS ZC73014 Tea Leaves. The trace element contents obtained from each samples were compared. Calibration curves had good linearity in the concentration ranges 0.05–1.5 mg L⁻¹ for whole elements worked. Since correlation coefficient (R) values were found above 0.9997, the linear range was considered acceptable. When the studied species are compared in terms of their metal contents; Cd (0.41±0.02 mg kg⁻¹) and Cu (13.9±0.9 mg kg⁻¹) metals in *Carduus pycnocephalus* subsp. *albidus*, B (22.4±1.6 mg kg⁻¹) metal in *Euphorbia macroclada*, Se (0.26±0.01 mg kg⁻¹) metal in *Hypericum triquetrifolium* Al (1424±109 mg kg⁻¹), Cr (4.8±0.2 mg kg⁻¹), Fe (980±67 mg kg⁻¹) Mn (44.6±2.4 mg kg⁻¹) Ni (7.5±0.3 mg kg⁻¹) and Pb (1.15±0.1 mg kg⁻¹) metals in *Malvella sherardiana*, As (0.62±0.02 mg kg⁻¹) metals in *Mentha longifolia* subsp. *noeana* were determined higher. While the toxic element (As and Pb) content of the studied species is low compared to WHO, Cd and Cr contents in some species are found to be high to WHO.

Keywords: Some Edible Plants, Trace Element, ICP-OES, Metal

Bazı Bitki Türlerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile Eser Element Analizi

ÖZET: Bu çalışmada Türkiye'nin Diyarbakır ve Mardin illerinde toplanmış, halk arasında yaygın olarak bitki çayı ve tıbbi bitki olarak kullanılan *Alcea rosea*, *Carduus pycnocephalus* subsp. *albidus*, *Euphorbia gaillardotii*, *E. macroclada*, *Hypericum triquetrifolium*, *Kickxia lanigera*, *Malvella sherardiana* and *Mentha longifolia* subsp. *noeana* türlerinin ICP-OES tekniği ile (Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Se) eser element içeriği tayin edilmiştir. Türlerin tüm parçalarından oluşan örnekler ICP-OES ile analiz edilmeden önce porselen krozelerde kül edildikere üzerine derişik nitrik asit ve hidrojen peroksit ilave edilerek hızırlandırmıştır. Standart referans madde olarak NCS ZC73014 Çay Yaprağı kullanılarak metodun doğruluğu belirlenmiştir. Çalışılan tüm elementler için kalibrasyon eğrileri 0.05-1.5 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında iyi doğrusallığa sahip olduğu belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı (R) değerleri 0.9997' nin üzerinde olduğundan, doğrusal aralık kabul edilebilir olarak değerlendirilmiştir. Çalışılan her türün eser element içeriği bir biriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan kıyaslamada; *Carduus pycnocephalus* subsp. *albidus*, türünde Cd (0.41±0.02 mg kg⁻¹) ve Cu (13.9±0.9 mg kg⁻¹), *Euphorbia macroclada* türünde B (22.4±1.6 mg kg⁻¹), *Hypericum triquetrifolium*, Se (0.26±0.01 mg kg⁻¹), *Malvella sherardiana* türünde Al (1424±109 mg kg⁻¹), Cr (4.8±0.2 mg kg⁻¹), Fe (980±67 mg kg⁻¹) Mn (44.6±2.4 mg kg⁻¹) Ni (7.5±0.3 mg kg⁻¹) ve Pb (1.15±0.1 mg kg⁻¹), *Mentha longifolia* subsp. *noeana* türünde As (0.62±0.02 mg kg⁻¹) içeriği daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışılan türlerin toksik element (As ve Pb) içeriğinin WHO'ya göre düşük bulunurken, bazı türlerde Cd ve Cr içerikleri ise yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bazı Yenilebilen Bitkiler, Eser Element, ICP-OES, Metal

¹ Ismail YENER (Orcid ID: 0000-0002-0988-9462), Dicle University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Diyarbakir, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ismail YENER, e-mail: ismail.yener@dicle.edu.tr

INTRODUCTION

Medicinal and edible plants are materials that have demonstrated biological activity and used in the treatment of various diseases among people since ancient times (Ertas et al., 2015a; Ertas et al., 2015b). Trace elements play an important role in the formation of active chemicals in medicinal plants and are also responsible for the toxicity of medicinal plants (Abugassa et al., 2008). Physiological activities of twenty-three elements in humans and other mammals are known (Karadas and Kara, 2012). Some of these elements (Zn, Fe, Cu, Cr and Co) need to be taken for certain levels and their toxic effects occur only at very high levels. Hg, Pb and Cd show toxic effects on any levels have been known no beneficial properties. Metal ions in the chemical components of plants determine the medicinal, nutritious and toxic properties of the plant (Tokalioğlu, 2012). Some medicinal plants and their mixtures may cause health risks owing to their toxic element contents. In particular, toxic effects are caused by heavy metal poisoning (Basgel ve Erdemoglu, 2006). Generally, Pb in medicinal plants and spices, Cd in food are commonly caused by environmental pollution. High levels of As can be caused by the use of pesticides and fertilizers (Giacomino et al., 2015). The quantification of some trace elements is important for the treatment of various diseases and for determining the effects of medicinal plants and to understand the pharmacological effects of their and to determine the dosage of herbal medicines formed from medicinal plants (Abugassa et al., 2008; Nookabkaew et al., 2006). Plants are an important way of transition of trace elements from soil to man (Bin et al., 2001). Therefore; Quality control of the trace element content of medicinal plants is important.

The Euphorbiaceae is a large family of the flowering plants that includes 300 genera and over 5.000 species ranging from annuals to trees

(Webster, 1994). *Euphorbia* is one of the largest genres which belongs to Euphorbiaceae family, and represented by 105 species in Turkey (Oztekin et al., 2012). *Euphorbia* species are named as “Sütleğen and Xaşıl” (Baytop, 1984; Firat, 2013), *Euphorbia macroclada* and *Euphorbia gaillardotii* are mostly used in Turkish folk medicine for the treatment of rheumatism, swelling, as well as a wart remover. However, inflammation and diarrhea are the two potential side effects that might occur during the treatment (Baytop, 1984).

The genera *Alcea* and *Malvella* are belong to Malvaceae family. Malvaceae family plants are exceptional among leafy plants due to their high content of polyphenols, which are chemotaxonomic markers (Matthaus et al., 2003; Khidyrova et al., 2012). Genus *Alcea* are represented by about 70 species worldwide, distributing in Mediterranean and Iran-Turanian phytogeographical region (Baytop, 1999; Turkoglu, 2000). In Turkey, the genus *Alcea* is represented by 20 species which are called Hatmi (Gencay, 2007), in general. Genus *Malvella* is represented by 1 species in Turkey (Davis, 1966) and represented by 4 species in world. *Malvella sherardiana* is distributed from Europae to Caucasia and Syria. Its local names are Ebekömeçi, Ebemkömeçi, Ebemgömeçi. Leaves and flowers are used as food and used for treatment of kidney disease and constipation (Baytop, 1999; Akaydin et al., 2013).

The *Mentha* species (Lamiaceae family) widely distributed in Euroasia, Australia and South Africa have been grown in damp or wet places (Gulluce et al., 2007). The leaves, flowers and stems of the *Mentha* species have been used as carminative, antispasmodic, antiemetic, stimulant, analgesic, and emmenagogue in traditional medicine all around the world. Their leaves have been also consumed as herbal tea and spice (Iscan et al., 2002)

The genus *Hypericum* a member of Hypericaceae family is represented by 100 taxa, 45 being endemic to Turkey (Robson, 1988;

Ozhatay et al., 2011). In Turkish folk medicine, the genus *Hypericum* is known as “Sarı Kantaron, Kantaron, Binbirdelik Otu, Mayasil Otu” and most of them, especially *H. perforatum*, have been used for the treatment of burns, wounds, hemorrhoids, diarrhea and ulcers (Baytop, 1984). Aqueous extracts of the flowering aerial parts of the *Hypericum* species are used in the treatment of neuralgia, anxiety, neurosis and depression (Blumenthal et al., 2000).

Cardaria draba subsp. *draba* and *Carduus pycnocephalus* subsp. *abidus* are used as vegetable in southeastern part of Turkey. Root and aerial parts of *S. hispanicus* and infusion of *Cardaria* species used as diuretic and for kidney and gall stone. Decoction of *Carduus* species is used as appetizer and for antidiabetic (Baytop, 1999).

Kickxia is a genus of plants in the Plantaginaceae. It includes several species of plants known commonly as cancerworts or fluellins. They are mostly native to Europe, but two species, *K. elatine* and *K. spuria* are well-known elsewhere as invasive weeds. *Kickxia* species have been extensively used for traditional medicine to decrease some lighten such as diuretic, against kidney stones, fever and rheumatism (Dumort, 2018).

Trace elements play a significant role in the formation of chemical constituents in plants (Abugassa et al., 2008). It is known that twenty-three elements have physiological activities in mammals (Karadas and Kara, 2012). Some metals, such as, zinc, iron, copper, chromium and cobalt, are necessary at certain levels and they are toxic in high concentrations. On the other hand, some other metals; namely, mercury, lead and cadmium, are toxic even at low concentrations and have been known no useful properties. Determining of metal ion composition of plants support their medicinal

nutrient and/or toxic properties (Tokalioglu, 2012).

Trace elements have important roles in plant metabolism and biosyntheses as cofactors for the enzymes. Medicinal plants are widely used in the treatment of human diseases and pain relief, due to their low adverse effects. Some medicinal plants and their mixtures may pose health risks owing to toxic elements contain. The contamination may become from the environmental pollution (Basgel, and Erdemoglu, 2006). For example, high levels of arsenic can result from the use of pesticides and fertilizers (Giacomino et al., 2015). Human beings need metallic and nonmetallic elements, within the permitted limits, for growth and health. Plants are an important medium for trace elements to transit from the soil to human beings. Accordingly, the quality controls of these medicinal plants are important in terms of trace element content.

In this study, collected from eastern Turkey (Mardin and Diyarbakir) that comestible and medicinal using species determine toxic and nutrient elements concentrations by using ICP-OES.

MATERIAL AND METHODS

The Plant Materials

We collected the whole plant parts of *Alcea rosea* L., *Carduus pycnocephalus* L. subsp. *albidus*, *Euphorbia gaillardotii* Boiss., *E. macroclada* Boiss., *Hypericum triquetrifolium* Turra., *Kickxia lanigera* Desf., *Malvella sherardiana* L. and *Mentha longifolia* L. Hudson subsp. *noeana* species from southeast of Turkey in July 2015 by Dr. Abduselam Ertas, Mehmet Firat and Yeter Yesil. They were identified by Mehmet Firat and Yeter Yesil Voucher specimens have been stored in the Herbarium of Yuzuncu Yil University and in the Herbarium of Istanbul University (Table 1 and Figure 1).

Table 1. Collection places, time of gathering and herbarium records of species

Plant name	Collection location	Collection time	Herbarium number
<i>A. rosea</i>	Mardin	July 2015	Y. Yesil 97149(ISTE)
<i>C. pycnocephalus</i> subsp. <i>albidus</i>	Diyarbakır	July 2015	Y. Yesil 97145(ISTE)
<i>E. gaillardotii</i>	Diyarbakır	July 2015	M. Firat 30185(VANF)
<i>E. macroclada</i>	Diyarbakır	July 2015	M. Firat 30186(VANF)
<i>H. triquetrifolium</i>	Diyarbakır	July 2015	Y. Yesil 98926(ISTE)
<i>K. lanigera</i>	Diyarbakır	July 2015	Y. Yesil 98927(ISTE)
<i>M. sherardiana</i>	Diyarbakır	July 2015	Y. Yesil 98928(ISTE)
<i>M. longifolia</i> subsp. <i>noeana</i>	Mardin	July 2015	Y. Yesil 83521(ISTE)

*A. rosea**C. pycnocephalus*
subsp. *albidus**E. gaillardotii**E. macroclada**H. triquetrifolium**K. lanigera**M. sherardiana**M. longifolia* subsp.
*noeana***Figure 1.** Investigated species

Instruments

A Perkin Elmer Optima 2000 DV model ICP-OES was used to determine Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Se in the samples. The operating conditions for the ICP-OES are shown in Table 2.

Digestion of the Samples

By grouping the samples, washed by tap water first and deionized water secondly, and dried at 70 °C for 48 hours. The dried samples were then pulverized by a blender. Plant samples (whole plant parts) were prepared by ashing method. Approximately 2.5 g of powdered

samples were weighed and placed into porcelain crucibles for ashing procedure. Then the samples burned gradually with 105, 150, 270 and 570 °C temperatures and kept for 4 hours at the final temperature. 5.0 mL of HCl: HNO₃: H₂O₂ (1:3:1 v/v) mixture was added 2 times on the samples became to ashes and evaporated to dryness. The residue was centrifuged after dissolving in 10.0 mL 1.0 M HNO₃. And finally the concentrations of Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Se in the samples were determined by ICP-OES.

Reagents and Solutions

The deionized water (18.2 MΩ) was used in all experiments. Nitric acid (Merck) and hydrogen peroxide (Merck) with analytical purity were used in the digestion processes.

The accuracy and precision of the method were evaluated using certified reference material NCS ZC73014 Tea leaves (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA).

In the ICP-OES measurements, Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Se were used as the mix standard (1000 mg L⁻¹). The calibration standard solutions (0.05-1.5 mg L⁻¹) used were prepared by appropriate dilution of the stock mix standards (10 mg L⁻¹).

The linear range, regression and correlation coefficient (R) values, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), which belong to the calibration chart drawn under the optimal operating conditions for eleven elements, are shown in Table 3. Coefficient (R) values are higher than 0.999. Therefore, the linearity was evaluated as acceptable. The LOD and LOQ values for eleven metals were calculated using 3 independent blank solutions. The LOD and LOQ were found to be 3.σ and 10.σ, respectively.

The accuracy of the method is evaluated using certified reference material NCS ZC73014 Tea Leaves. The results of certified reference material NCS ZC73014 Tea Leaves are given in Table 4.

Method Validation

Table 2. working conditions conditions of the ICP-OES. (Ozdemir et. al. 2009)

Parameter	
RF power (W)	1450
Plasma gas flow rate (l/min)	15
Auxiliary gas flow rate (l/min)	0.2
View mode	Axial-radial
Sample flow rate (l/min)	1.5
Nebulizer gas flow rate (l/min)	0.9
Read delay (s)	60
Read	Peak area
Source equilibration time (s)	15
Replicates	3
Nebulizer	Cross-Flow GemTip Nebulizer (HF resistant)
Purge gas	Nitrogen
Shear gas	Air
Gas	Argon
Analytical wavelengths (nm)	Cu 327.393 Ni 231.604 Cd 228.802 Mn 257.610 Fe 238.204

Table 3. Analytical parameters of the ICP-OES

Element	Linear range (mgL ⁻¹)	Regression	R ²	LOD (mgL ⁻¹)	LOQ (mgL ⁻¹)
Al	0.05-1.5	y= 240100 x +392	0.9999	0.048	0.144
As	0.05-1.5	y= 404.4 x + 8	0.9997	0.021	0.063
B	0.05-1.5	y= 43840 x + 194	0.9999	0.130	0.390
Cd	0.05-1.5	y= 57820 x - 239	0.9999	0.019	0.057
Cr	0.05-1.5	y= 42760 x - 32	0.9999	0.041	0.123
Cu	0.05-1.5	y= 162100 x + 411	0.9999	0.072	0.216
Fe	0.05-1.5	y= 53130 x + 296	0.9999	0.123	0.369
Mn	0.05-1.5	y= 448800 x + 953	0.9999	0.062	0.186
Ni	0.05-1.5	y= 14860 x - 7	0.9999	0.030	0.090
Pb	0.05-1.5	y= 2601 x + 2	0.9999	0.051	0.153
Se	0.05-1.5	y= 494.3 x + 2	0.9999	0.031	0.093

Table 4. Accuracy evaluation of analysis of NCS ZC73014 Tea leaves

Metals	Certified (mg kg ⁻¹)	Found (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
Al	-	-	
As	0.09±0.01	0.09±0.02	100
B	14±1	13±1	93
Cd	0.062±0.004	0.060±0.004	97
Cr	0.45±0.10	0.42±0.10	93
Cu	18.6±0.7	18.0±0.5	97
Fe	242±18	233±21	96
Mn	500±20	490±17	98
Ni	3.4±0.3	3.2±0.4	94
Pb	1.5±0.2	1.4±0.2	93
Se	0.098±0.008	0.099±0.004	101

RESULTS AND DISCUSSION

When the study is examined in terms of the amount of aluminum element, it is seen that the results of the studied species are variable. In our study; Al contents of examined plants are seen as *A. rosea*<*E. gaillardotii*<*E. macroclada*<*H. triquetrifolium*<*K. lanigera*<*C. pycnocephalus* subsp. *albidus*<*M. longifolia* subsp. *noeana*<*M. sharardiana* in the order of an increase.

In a study by Varhan Oral et. al., (2018) they determined that the As content in the edible *Allium* species (from collected East Anatolia) were in the range of 0.013-0.325 mg kg⁻¹. Then in our study As contents were found as *H. triquetrifolium*<*A. rosea*< *C. pycnocephalus* subsp. *albidus*<*E. gaillardotii*<*K. lanigera*<*E. macroclada*<*M. sharardiana*<*M. longifolia* subsp. *noeana* in the order of an increase. And also, some species contents were found to exceed the reference value for As. Therefore, it is important to pay attention to the amount of consumed for these species.

In our study, the amount of boron varies in the range 9.5-22.4 mg kg⁻¹. According to the results, chrome content was determined lowest in *A. rosea* and then highest in *E. macroclada* species.

In a study conducted by Saglam, Cd accumulation in plants was found to be above

normal value (0.25 mg kg⁻¹). In our study the amount of cadmium in the studied species show variabilites. In addition, it was determined that the lowest Cd amount (0.08±0.003 mg kg⁻¹) was found in *A. rosea* and also the highest Cd amount (0.41 ± 0.02 mg kg⁻¹) was found in *C. pycnocephalus* subsp. *albidus*. And also, it was found that some species exceeded the reference value in terms of As content. Therefore, it is important to pay attention to the consumption amounts in these species.

According to WHO data, there are no acceptable limit values for Cr element. In the study by Rai et. al., (2005) the amount of chromium varies in the range 0.15-4.8 mg kg⁻¹. In our study chrome contents of eight edible plants were measured. According to our findings, chrome content was determined lowest in *A. rosea* and then highest in *M. sharardiana* species.

The concentration of trace elements of some medicinal plants species are presented in Table 5.

When the study is examined in terms of the amount of aluminum element, it is seen that the results of the studied species are variable. In our study; Al contents of examined plants are seen as *A. rosea*<*E. gaillardotii*<*E. macroclada*<*H. triquetrifolium*<*K. lanigera*<*C. pycnocephalus* subsp. *albidus*<*M. longifolia*

subsp. *noeana* < *M. sharardiana* in the order of an increase.

In a study by Varhan Oral et. al., (2018) they determined that the As content in the edible *Allium* species (from collected East Anatolia) were in the range of 0.013-0.325 mg kg⁻¹. Then in our study As contents were found as *H. triquetrifolium* < *A. rosea* < *C. pycnocephalus* subsp. *albidus* < *E. gaillardotii* < *K. lanigera* < *E. macroclada* < *M. sharardiana* < *M. longifolia* subsp. *noeana* in the order of an increase. And also, some species contents were found to exceed the reference value for As. Therefore, it is important to pay attention to the amount of consumed for these species.

In our study, the amount of boron varies in the range 9.5-22.4 mg kg⁻¹. According to the results, chrome content was determined lowest in *A. rosea* and then highest in *E. macroclada* species.

In a study conducted by Saglam, Cd accumulation in plants was found to be above normal value (0.25 mg kg⁻¹). In our study the amount of cadmium in the studied species show variabilites. In addition, it was determined that the lowest Cd amount (0.08±0.003 mg kg⁻¹) was found in *A. rosea* and also the highest Cd amount (0.41 ± 0.02 mg kg⁻¹) was found in *C. pycnocephalus* subsp. *albidus*. And also, it was found that some species exceeded the reference value in terms of As content. Therefore, it is important to pay attention to the consumption amounts in these species.

According to WHO data, there are no acceptable limit values for Cr element. In the study by Rai et. al., (2005) the amount of chromium varies in the range 0.15-4.8 mg kg⁻¹. In our study chrome contents of eight edible plants were measured. According to our findings, chrome content was determined lowest in *A. rosea* and then highest in *M. sharardiana* species.

The concentration of trace elements of some medicinal plants species are presented in Table 5.

In a study conducted by Akguc et al., (2010), they found that the normal limits for Cu in plants were in the range of 4-15 mg kg⁻¹. And also, they stated that copper had toxic effects on human health when the amount of copper was above these values. In our study, it was determined that the Cu content of the studied species was observed differently and was below the specified limit values.

In addition, the Cu amount of studied species are lower than the limit value determined by WHO.

In a study by Hajar et. al. (2014), Fe metal content in edible plants (640-2486.4 mg kg⁻¹) was determined, and also they described this range as normal. In our study, Fe amounts of edible plants were found to be in this range or lower.

In the study by Hajar et. al. (2014), the contents of Mn metal were determined in normal levels in the range of 15-100 mg kg⁻¹ or in the range of 1500-3000 mg kg⁻¹ as in toxic levels. In our study, the amount of Mn varies in the range 5.4- 44.6 mg kg⁻¹. According to the results, Mn content was determined lowest in *A. rosea* and then highest in *M. sharardiana* species.

In addition, when the Mn content of plant species is examined, it is determined that the contents are in normal levels.

In a study conducted by Ozay ve Mammaadov (2013), they found that the normal limits for Ni in plants were in the range of 0.5-10 mg kg⁻¹. When the species studied were evaluated, the Ni contents were observed below the specified limit value.

In general, nickel content in foods is desired to be less than 0.5 mg kg⁻¹, but in some foods (such as cocoa, soybean) may be higher. Necessary Ni amount may differs between 80-

100µg/day for human health. (Ebdon et al., 2001). In our study Ni contents of examined edible plants are seen as *A. rosea*<*H. triquetrifolium*<*E. gaillardotii*<*E. macroclada*<*M. longifolia* subsp. *noeana*<*C. pycnocephalus* subsp. *albidus*=*K. lanigera*<*M. sharardiana* in the order of an increase. In the study, the dosage is very important in the consumption of these medicinal and edible species.

A study by Çağlarırnak and Hepçimen (2010) the toxicity of Pb is investigated. Lead must ascended to a certain level in the blood, to create a toxic effect in the human body. Lead blood concentration shows variabilities depending on many factors like age, nutrition and physiological conditions. Additionally when the blood lead level increases to 100-1000 µg L⁻¹ some negative effects may be occur especially on central nervous system and also haematological parameters (WHO, 2001).

According to the US Food and Drug Administration's total diet study, Pb daily dietary intakes are determined in adults, infants and children in the period 1979–1988, from about 90 µg/day to below 10 µg day⁻¹ for adult males, and from about 30 µg day⁻¹ to below 5 µg day⁻¹ for infants (Bolger et al., 1991). These daily intake levels are quite low. In our study, the lead contents of *K. lanigera* and *M. sharardiana* species are higher than others and therefore, these species should be consumed carefully for toxicity risks.

Selenium is an essential trace element necessary for people and animals. It has antioxidant, anti-inflammatory, immunological properties and also protective effects against toxic elements, cancer, and heart problems (Chope et al., 2016). In our study, the Se concentrations of plant species diversified between 0.08 and 0.26 mg kg⁻¹.

Table 5. Concentration of metal in dry mass in some palants species^a (mg kg⁻¹ ± SD)

Sample	Al	As	B	Cd	Cr	Cu
<i>A. rosea</i>	30±2	0.34±0.01	9.50±0.50	0.08±0.003	0.15±0.01	6.10±0.30
<i>C. pycnocephalus</i> subsp. <i>albidus</i>	632±47	0.35±0.02	19.90±1.20	0.41±0.02	2.20±0.10	13.90±0.90
<i>E. gaillardotii</i>	106±11	0.39±0.01	15.1±0.90	0.24±0.02	0.53±0.04	4.30±0.20
<i>E. macroclada</i>	115±10	0.46±0.02	22.40±1.60	0.12±0.01	0.55±0.04	3.70±0.10
<i>H. triquetrifolium</i>	161±12	0.31±0.02	10.70±0.90	0.07±0.005	0.63±0.04	6.00±0.30
<i>K. lanigera</i>	357±24	0.42±0.01	10.50±0.90	0.26±0.02	1.50±0.10	4.60±0.20
<i>M. sharardiana</i>	1424±109	0.52±0.02	21.00±1.10	0.35±0.02	4.80±0.20	10.70±0.80
<i>M. longifolia</i> subsp. <i>noeana</i>	709±56	0.62±0.02	13.80±1.00	0.11±0.01	2.40±0.20	10.60±0.90

*ND: Not detected

^aValues are given as the mean and standard deviation of 3 parallel measurements.

Table 5. Concentration of metal in dry mass in some palants species^a (mg kg⁻¹ ± SD) (continuation)

Sample	Fe	Mn	Ni	Pb	Se
<i>A. rosea</i>	15±1	5.40±0.20	0.68±0.05	0.22±0.02	0.09±0.006
<i>C. pycnocephalus</i> subsp. <i>albidus</i>	433±35	18.90±1.10	3.30±0.20	0.69±0.04	ND*
<i>E. gaillardotii</i>	83±7	7.10±0.30	1.70±0.10	0.33±0.01	0.16±0.05
<i>E. macroclada</i>	95±7	15.50±1.20	1.90±0.10	0.55±0.03	0.21±0.01
<i>H. triquetrifolium</i>	125±10	10.90±0.90	1.20±0.10	0.39±0.02	0.26±0.01
<i>K. lanigera</i>	290±19	12.80±0.90	3.30±0.20	1.10±0.10	0.13±0.01
<i>M. sharardiana</i>	980±67	44.60±2.40	7.50±0.30	1.15±0.10	N.D
<i>M. longifolia</i> subsp. <i>noeana</i>	397±27	32.70±2.00	3.20±0.20	0.74±0.03	0.08±0.004

*ND: Not detected

^aValues are given as the mean and standard deviation of 3 parallel measurements.

CONCLUSION

In this study, some plant species gathered in the south of Turkey are investigated in terms of the content of certain eleven trace elements. It is very important to determine the trace element content for consumers of these plants, because some of these species are used as medicinal plants and some as food. ICP-OES technique used in trace element analysis is a correct, precise, fast and sensitive method after the preparing process.

In this study, the metal contents of eight different species are determined. When these metal contents are evaluated according to Table 5; Al, Cr, Fe, Mn, Ni and Pb content of the studied species vary between 30-1424, 0.15-4.8, 15-980, 5.4-44.6, 0.68-7.50 and 0.22-1.15 mg kg⁻¹ respectively. The studied species are compared among themselves, Al, Cr, Fe Mn, Ni and Pb metal concentrations of *M. sharardiana* are found higher than other species Cd (0.07-0.41 mg kg⁻¹) and Cu (3.7-13.9 mg kg⁻¹) metal contents of *C. pycnocephalus* subsp. *albidus* species are found higher than other species. B metal content (9.5-22.4 mg kg⁻¹) of *E. macroclada* species was determined higher. Additionally, Se metal content (0.08-0.26 mg kg⁻¹) of *H. triquetrifolium* species and also As metal (0.31-0.62 mg kg⁻¹) content of *M. longifolia* subsp. has been found higher than other species.

Each country, placed different regions of the world, determined the toxic metal limit values differently in medicinal plants. In the crude medicinal plant samples, the limit values of Pb, As, Cr and Cd (toxic metals) are reported as 10, 5, 2 and 0.3 mg L⁻¹ respectively. And for the processed medicinal herbal products, daily intake limits of Pb, As, Cr and Cd (toxic metals) are determined as 0.02, 0.02 (Pb and As have same values), 0.01 and 0.006 mg day⁻¹, respectively. (WHO: World Health Organization, 1994).

When we look at the useful levels of metals and the toxic limits of these metals for human health, it will be beneficial to use the studied species for food or medical purposes.

Some of the species studied showed that As, Pb and Cd values were lower than the limit values determined for raw medicinal plants, whereas in some species these values were higher. As a result, for the studied species, *Alcea rosea*, *Carduus pycnocephalus* subsp. *albidus*, *Euphorbia gaillardotii*, *E. macroclada*, *Hypericum triquetrifolium*, *Kickxia lanigera*, *Malvella sherardiana* and *Mentha longifolia* subsp. *noeana*, dosing control is very important in the terms of As, Pb and Cd values. In general, it is recommended that the species used as daily tea or infusion should not be consumed more than a cup in the morning-evening.

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes express their gratitude to Dr. Mehmet Firat and Dr. Yeter Yesil for helpful assistance in botanical identification.

REFERENCES

- Abugassa I, Bashir A, Doubali K, Etwir R, Abu-Enawel M, Abugassa S, 2008. Characterization of trace elements in medicinal herbs by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278(3): 559-563.
- Akaydin G, Simsek I, Arituluk ZC, Yesilada E, 2013. An ethnobotanical survey in selected towns of the Mediterranean subregion (Turkey). *Turkish Journal of Biology*, 37: 230-247.
- Akguc N, Ozyigit II, Yasar U, Leblebici Z, Yarci C, 2010. Use of *Pyracantha coccinea* Roem. as a possible biomonitor for the selected heavy metals, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (3), 427-434.
- Basgel S, Erdemoglu SB, 2006. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. *Science of the Total Environment* 359(1-3): 82-89.

- Baytop T, 1984. Therapy with Medicinal Plants in Turkey, Istanbul University Press, Istanbul, pp. 185.
- Baytop T, 1999. Therapy with Plants in Turkey (Past and Present). Publications of Nobel, Istanbul, 337-339.
- Bin C, Xiaouru W, Lee, FSC, 2001. Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for determination of mercury in Chinese medicinal materials. *Anal Chim Acta*, 447:161-9.
- Blumenthal M, Goldberg A, Brinckmann J, 2000. Integrative medicine communications. *Herbal Medicine Newton*, pp. 359-366.
- Bolger PM., Carrington CD., Capar SG, Adams MA, 1991. Reductions in dietary lead exposure in the United States. *Chemical speciation and bioavailability*, 3(3/4): 31-36.
- Chope M, Szczygłowska M, Konieczka P, Namiesnik J, 2016. Methods of selenium supplementation: Bioavailability and determination of selenium compounds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 56 (1):36-55.
- Çaglarirmak N, Hepcimen AZ, 2010. Effect of Heavy Metal Soil Pollution on Food Chain and Human Health. Review Paper, *Akademik Gıda*, 8 (2): 31-35.
- Davis PH, 1996. Flora of Turkey and East Aegean Islands. Vol 2. Edinburgh University Press. Edinburgh.
- Dumort K, 2018. Plants of the World Online, Royal Botanic Gardens, Kew, Retrieved 02-03.
- Ebdon L, Pitts L, Cornelis R, Crews H, Donard OFX, 2001. Trace Element Speciation for Environment, Food and Health, Royal Society of Chemistry, p: 300.
- Ertas A, Boga M, Hasimi N, Yilmaz MA, 2015a. Fatty acid and essential oil compositions of *Trifolium angustifolium* var. *angustifolium* with antioxidant, anticholinesterase and antimicrobial activities. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 14(1): 233-241.
- Eras A, Boga M, Yilmaz MA, Yesil Y, Tel G, Temel H, Hasimi N, Gazioglu I, Ozturk M, Ugurlu P, 2015b. A detailed study on the chemical and biological profiles of essential oil and methanol extract of *Thymus nummularius* (Anzer tea): Rosmarinic acid. *Industrial Crops and Products* 67: 336-345.
- Firat M, 2013. Ferhenga Navên Riwekên Bi Kurdî/Kürtçe Bitki Adları Sözlüğü/Dictionary of Plant Names in Kurdish. Kalkan Ofset, Ankara, 552 pp.
- Gencay A, 2007. Ethnobotanical aspects of Cizre (Şırnak), PhD, Institute of Natural and Applied Science, Department of Biology, University of Yüzüncü Yıl.
- Giacomino A, Abollino O, Casanova C, La Gioia C, Magi E, Malandrino M, 2015. Determination of the total and bioaccessible contents of essential and potentially toxic elements in ayurvedic formulations purchased from different commercial channels. *Microchemical Journal* 120: 6-17.
- Gulluce M, Sahin F, Sokmen M, Ozer H, Daferera D, Sokmen A, Polissiou M, Adiguzel A, Ozkan H, 2007. Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from *Mentha longifolia* L. ssp. *Longifolia*, *Food Chem.* 103: 1449-1456.
- International Programme on Chemical Safety. Assessing human health risks of chemicals: derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, 1994. (Environmental Health Criteria 170.)
- Iscan G, Kirimer N, Kurkcuoglu M, Baser KH, Demirci F, 2002. Antimicrobial screening of *Mentha piperita* essential oils, *J. Agric. Food Chem.* 50: 3943-46.
- Karadas C, Kara D, 2012. Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs. *Food Chemistry* 130(1): 196-202.
- Khidyrova NK, Rakhmatova MZh, Kukina TP, Shakhidoyatov RKh, Shakhidoyatov KhM, 2012. Polyphenols and triterpenoids from leaves of *Alcea nudiflora*, *Chem. Nat. Compd.* 48: 180-184.

- Matthaus B, Vosmann K, Pham LQ, Aitzetmuller K, 2003. FA and tocopherol composition of Vietnamese oil seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 1013-1020.
- Nookabkaew S, Rangkadilok N, Satayavivad J, 2006. Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 54: 6939–6944.
- Ozdemir S, Kilinc E, Poli A, Nicolaus B, Guven K, 2009. Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii* sub. sp. *decanicus* and *Geobacillus thermoleovorans* sub. sp. *stromboliensis*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 152: 195-206.
- Oztekin M, Euphorbia L, Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babac MT, 2012. Editors. A checklist of the flora of Turkey (vascular plants). Istanbul: Nezahat Gökyiğit Botanic Garden (NGBB), ANG Foundation and Flora Research Society, p: 414–424.
- Ozhatay N, Kultur S, Gurdal MB, 2011. Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey V. *Turk J Bot* 35: 1-36.
- Robson N.K.B, 1988. *Hypericum* in Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol 10 ed. by Davis PH, Edinburgh University Press, Edinburgh, pp: 96-103.
- Saglam C. 2013. Heavy Metal Accumulation in the Edible Parts of Some Cultivated Plants and Media Samples from a Volcanic Region in Southern Turkey. *Ekoloji* 22(86): 1-8.
- Tokalioglu S, 2012. Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis. *Food Chemistry*, 134(4): 2504-2508.
- Turkoglu I, 2000. The investigation on the ethnobotanical valued taxa growing around Elazig province, PhD, Graduate School of Natural and Applied Science, Department of Biology University of Firat.
- Varhan Orala E, Tokul-Olmez Ö, Yener I, Firat M, Tunay Z, Terzioglu P, Aydin F, Ozturk M, Ertas A, 2018. Trace Elemental Analysis of *Allium* Species by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) with Multivariate Chemometrics. *Analytical Letters*, DOI: 10.1080/00032719.2018.1460376.
- Webster G. 1994. *Annals of the Missouri Botanical Garden: Systematic of the Euphorbiaceae*; Missouri Botanical Garden Press: St. Louis, MO, USA, V. 81, pp. 33–144.

The Synthesis of Thiosemicarbazone-Based Aza-Ylides as Inhibitors of Rat Erythrocyte Glucose 6-Phosphate Dehydrogenase Enzyme

Yusuf TEMEL^{1*}, Sinan BAYIDIR²

ABSTRACT: Glucose 6-phosphate dehydrogenase (G6PD) enzyme plays an important role in various biochemical processes such as synthesis of cholesterol, fatty acids, sphingosine, steroid hormones, NADPH, some amino acids and ribose 5-phosphate. In this study, thiosemicarbazone-based aza-ylide (*TSCAs*) derivatives 3a-3e, which form the main framework of many drugs such as thioacetazone, ambazone, and perchlozone, were synthesized with a green approach and in vitro inhibitor or activator effects on G6PD enzyme activity was investigated. As a result of studies, *TSCAs* derivatives 3a-3d inhibited the G6PD enzyme activity with IC_{50} in the range of 40.77 μ M to 58.0 μ M for G6PD.

Keywords: Thiosemicarbazone, aza-ylide, rat erythrocyte, enzyme, G6PD

Sıçan Eritrosit Glukoz 6-Fosfat Dehidrogenaz Enzim İnhibitörleri Olarak Tiyosemikarbazon Temelli Aza-Ylidlerin Sentezi

ÖZET: Glukoz 6-fosfat dehidrogenaz (G6PD) enzimi NADPH, bazı amino asitler, sfingozin, steroid hormonları, kolesterol, yağ asitleri ve riboz 5-fosfat sentezi gibi pek çok biyokimyasal prosesin gerçekleşmesinde çok önemli bir role sahiptir. Bu çalışmada, tiyoasetazon, ambazon ve perklozon gibi birçok ilacın ana iskeletini oluşturan tiyosemikarbazon temelli aza-ylid (*TSCAs*) türevi 3a-3e moleküllerinin sentezi çevreci bir yaklaşımla gerçekleştirilerek, G6PD enzim aktivitesi üzerine *in vitro* şartlarda inhibisyon ve aktivasyon etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar neticesinde, sentezlenen *TSCAs* türevleri 3a-3d moleküllerinin G6PD enzim aktivitesini 40.77 μ M ile 58.0 μ M aralığındaki IC_{50} değerlerinde inhibe ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyosemikarbazon, aza-ylid, sıçan eritrosit, enzim, G6PD

¹ Yusuf TEMEL (Orcid ID: 0000-0001-8148-3718), Department of Health Services, Vocational Schools, Bingol University, Bingol, Turkey

² Sinan BAYINDIR (Orcid ID: 0000-0002-7845-4497), Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Bingol University, Bingol, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf TEMEL, e-mail: ytemel@bingol.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 25.01.2018
Kabul tarihi / Accepted: 22.04.2018

(irreversible) of glucose 6-phosphate to 6-phosphoglucono- δ -lactone in the presence of NADP⁺ (Çiftci et al., 2001, Beydemir et al., 2003, Çiftci et al., 2003). The G6PD enzyme is also associated with some diseases such as some metabolic disorders, some cancer type, and cardiovascular diseases (Zhang et al., 2014, Hacker et al., 2012).

The thiosemicarbazone derivatives synthesizing and investigating their potential inhibitory actions are very important. However, there is no study investigating the effect of thioacetazone derivatives on metabolic enzymes including G6PD. For this purpose in the present study, we synthesized of thiosemicarbazone-based aza-ylide (TSCAs) derivatives (3a-3e), which have differed nature, by a green synthetic approach and investigated their inhibition effects on rat erythrocyte G6PD enzyme activity.

MATERIALS AND METHODS

General Information

All solvents and chemicals were commercially available from Fluka or Sigma-Aldrich. All ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on 400 (100)-MHz Bruker spectrometer. The mixture reaction was monitored by thin layer chromatography (TLC) plates (Merck, 60 F254). UV-vis spectra were monitored on Shimadzu UV-1800 UV/Visible.

Synthesis of Organic Compounds and Enzyme Activity Studies

General procedure for synthesis of thiosemicarbazones aza-ylides (3a-3e): To a solution of aldehydes (2a-2e, 1.0 equiv.) in ethanol (10 mL) was added slowly to the solution of thiosemicarbazide (1, 1.0 equiv.). The reaction mixture was refluxed without any catalyst for between 5h and 12h, and was monitored by TLC. After, the mixture product was recrystallized from EtOH. After recrystallization, thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (3a-3e) was obtained as following.

(E)-2-Benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (3a): White solid, m. p. 162-163°C, yield 75%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 11.44 (s, 1H, NH), 8.22 (bs, 1H, NH₂), 8.05 (s, 1H, =CH), 8.00 (bs, 1H, NH₂), 7.80-7.78 (m, 2H, =CH), 7.40-7.38 (m, 3H, =CH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 180.0, 144.2, 136.2, 131.8, 130.7, 129.3. All spectroscopic data for 3a is compatible with the literature (Lee et al. 2010; Thanigaimalai et al. 2010).

(E)-2-(2-Hydroxybenzylidene)hydrazine-1-carbothioamide (3b): Pale yellow solid, m. p. 228-230°C, yield 87%. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.35 (s, 1H, NH), 9.88 (bs, 1H, OH), 8.37 (s, 1H, N=CH), 8.12 (bs, 1H, NH₂), 7.93 (bs, 1H, NH₂), 7.91 (bs, 1H, =CH), 7.23-7.19 (m, 1H, =CH), 6.87-6.79 (m, 2H, =CH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 177.6, 156.4, 139.6, 131.1, 126.7, 120.3, 119.2, 116.0. All spectroscopic data for 3b is compatible with the literature (Kuznetsova et al. 2014).

(E)-2-(Pyridin-4-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (3c): White solid, yield 94%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.56 (s, 1H, NH), 8.56 (s, 2H, NH₂), 8.60 (s, 1H, CH), 8.66 (s, 1H, =CH), 7.98 (s, 1H, =CH), 7.98 (s, 1H, =CH), 8.66 (s, 1H, =CH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 178.5, 149.5, 146.9, 144.4, 120.4. All spectroscopic data for 3c is compatible with the literature (Lee et al., 2010).

(E)-2-(Pyren-1-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (3d): Red solid, m. p. 238-240 °C, yield 91%. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.58 (s, 1H, NH), 9.27 (s, 1H, =CH), 8.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, =CH), 8.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, =CH), 8.36-8.21 (m, 8H, =CH, NH₂), 8.12 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, =CH); ¹³CNMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 177.8 (C=S), 140.2, 131.8, 130.8, 130.1, 128.7, 128.6, 128.2, 127.4, 126.9, 126.5, 126.0, 125.7, 125.1, 124.2, 124.0, 123.8, 121.6. All spectroscopic data for 3d is compatible with the literature (Wang et al., 2010; Ghosh et al., 2012; Bayindir et al., 2019).

(*E*)-2-(2-Oxoindolin-3-ylidene)hydrazine-1-carbothioamide (*3e*): Yellow solid, m.p. > 300°C, yield 94%. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.47 (s, 1H, NH), 11.21 (s, 1H, C=NH), 9.05 (bs, 1H, NH₂), 8.70 (bs, 1H, NH₂), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, =CH), 7.36 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, =CH), 7.09 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, =CH), 6.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, =CH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 180.1, 163.3, 143.1, 132.4, 131.6, 122.8, 121.1, 120.7, 111.5. All spectroscopic data for *3e* is compatible with the literature (Lin et al., 2010; Sarıgüney et al., 2014).

Preparation of hemolysate: The rat blood samples placed in anticoagulant-containing tubes. In order to separate the erythrocytes blood samples were centrifuged for 15 min at 2500 x g. After removal of plasma and leukocyte layer, the precipitate were washed three times with serum isotonic (0.16 M KCl) and hemolyzed with 5 times of cold-water. Then, in order to remove the ghost and intact cells 30 minutes centrifugation process were conducted at 10.000×g (Temel and Kocyigit, 2017; Aslan et al. 2018).

Purification of G6PD enzyme: After the hemolysate preparation process, prepared hemolysate was loaded the 2',5'-ADP Sepharose 4B Affinity column, and following column equilibrated with 50 mM KH₂PO₄, 1 mM EDTA and 1mM DTT at pH 7.3 buffer solution. The G6PD enzyme was eluted with 80 mM KH₂PO₄, 10 mM EDTA, 80 mM KCl and 5 mM NADP⁺ at pH 7.3 solution. All process were carried out at 4°C (Kirici et al. 2016; Temel and Kocyigit, 2017).

Measurement of G6PD enzyme activity: G6PD enzyme activity was determined according

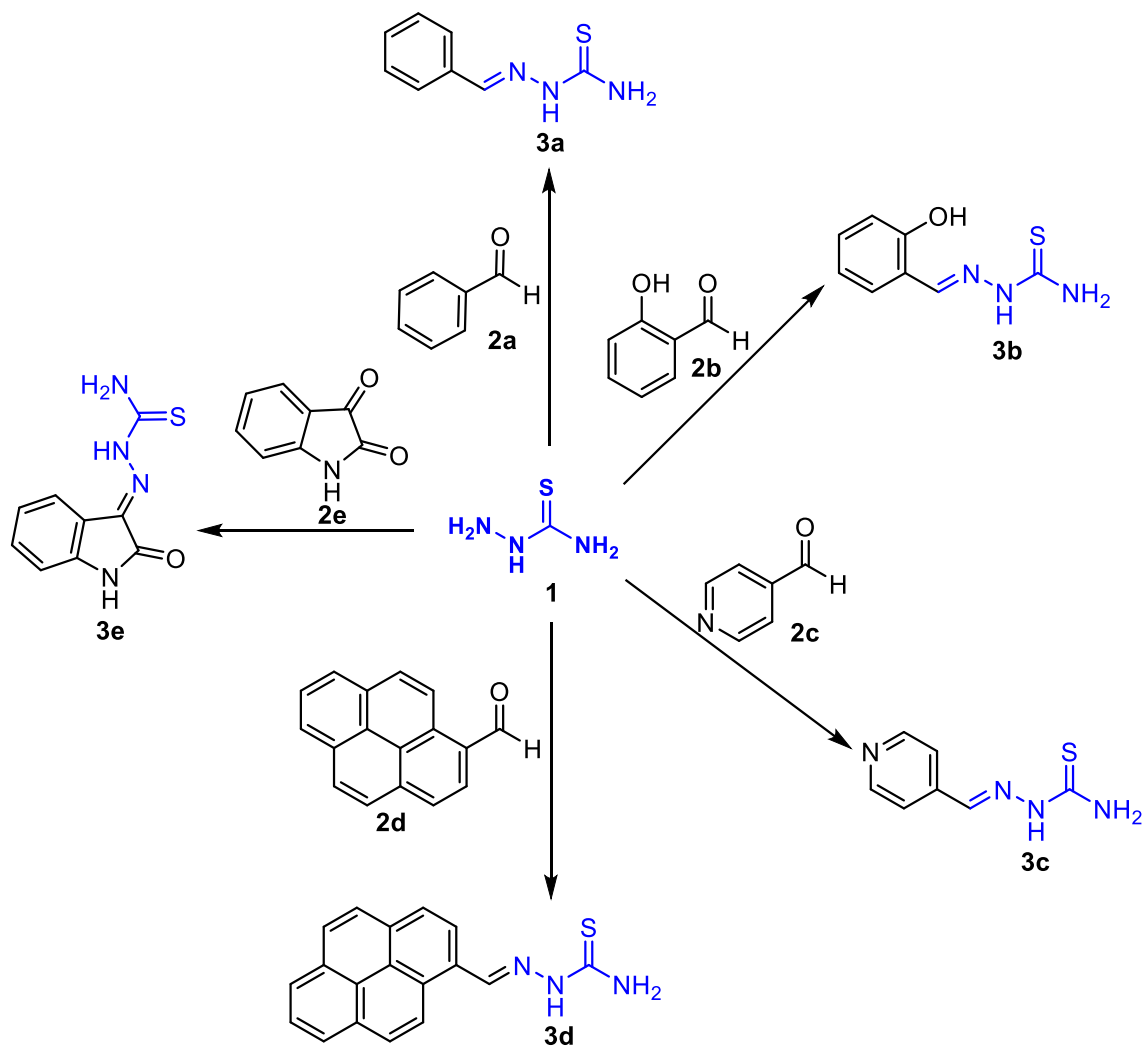
to Beutler's method. This method depend on the measurement of the absorbance of NADPH at 340 nm by spectrophotometrically (Beutler, 1971).

In vitro enzyme inhibition studies: In this study, we synthesized thiosemicarbazone derivatives to determine inhibition profiles on G6PD enzyme activity purified from rat erythrocytes. To determine IC₅₀ values (causing a 50% decrease in enzyme activity) were added 0.60 mM constant substrate (G6P) and different concentrations thiosemicarbazone derivatives to the reaction medium in 1mL of total reaction volume. The inhibitor concentrations (IC₅₀ values) were calculated via activity %–vs compound concentration graphs. The K_i values and the types of enzymatic inhibition were determined via Lineweaver–Burk graphs (Lineweaver and Burk 1934). The study was carried out approval form taken from Local Ethic Committee of Animal Experiments of Bingol University (85680299/020).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Organic Compounds

As mentioned above, in this work we interested in the synthesis and their enzyme activity of some thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives starting from commercially available thiosemicarbazone and aldehydes. For this purpose, thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (*3a*–*3e*) were synthesized via reaction of aldehydes *2a*–*2e*, which have different natures, with hydrazinecarbothioamide (*1*) without any catalyst. Detailed procedures and characterization can be found in the experimental section and Figure 2 for *3b* and *3e*.



Scheme 1. Synthesis of thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (3a-3e)

In this study, the synthesis of thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (3a-3e) was carried out with a green approach and the rat erythrocyte G6PD enzyme inhibition properties of 3a-3e were examined. The ^1H NMR spectra of 3b and 3e, which have different nature, are shown in Figure 2. When the ^1H NMR spectrum of 3d and 3e are examined, it is seen that the NH (of N-NH-C=S group) proton peaks are resonance at 11.35 (s, N=NH, 1H) ppm and 11.21 (s, N-NH, 1H) ppm, respectively. At the same time, it is seen that protons of S=C-NH₂ groups in the structure of the target molecules gave resonances signals at 8.12 (bs, NH₂, 1H), 7.93 (bs, NH₂, 1H) ppm and 9.05 (bs, NH₂, 1H), 8.70 (bs, NH₂, 1H) ppm, respectively (Figure 2A and 2B).

All spectroscopic data for thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives 3a-3e synthesized with a green approach are compatible with the literature.

***In Vitro* Enzyme Kinetic Studies**

The pentose phosphate pathway controlled by the G6PD enzyme has vital functions for the cell, such as synthesizing the intracellular reducing power, ensuring the redox balance, the synthesis of lipids, certain amino acids, certain hormones and nucleotides. Also G6PD plays an important role in proliferation, survival and metastasis of cancer cells. Discovery of novel and potent G6PD inhibitory agents might provide new approaches for cancer therapy (Zhang et al., 2014).

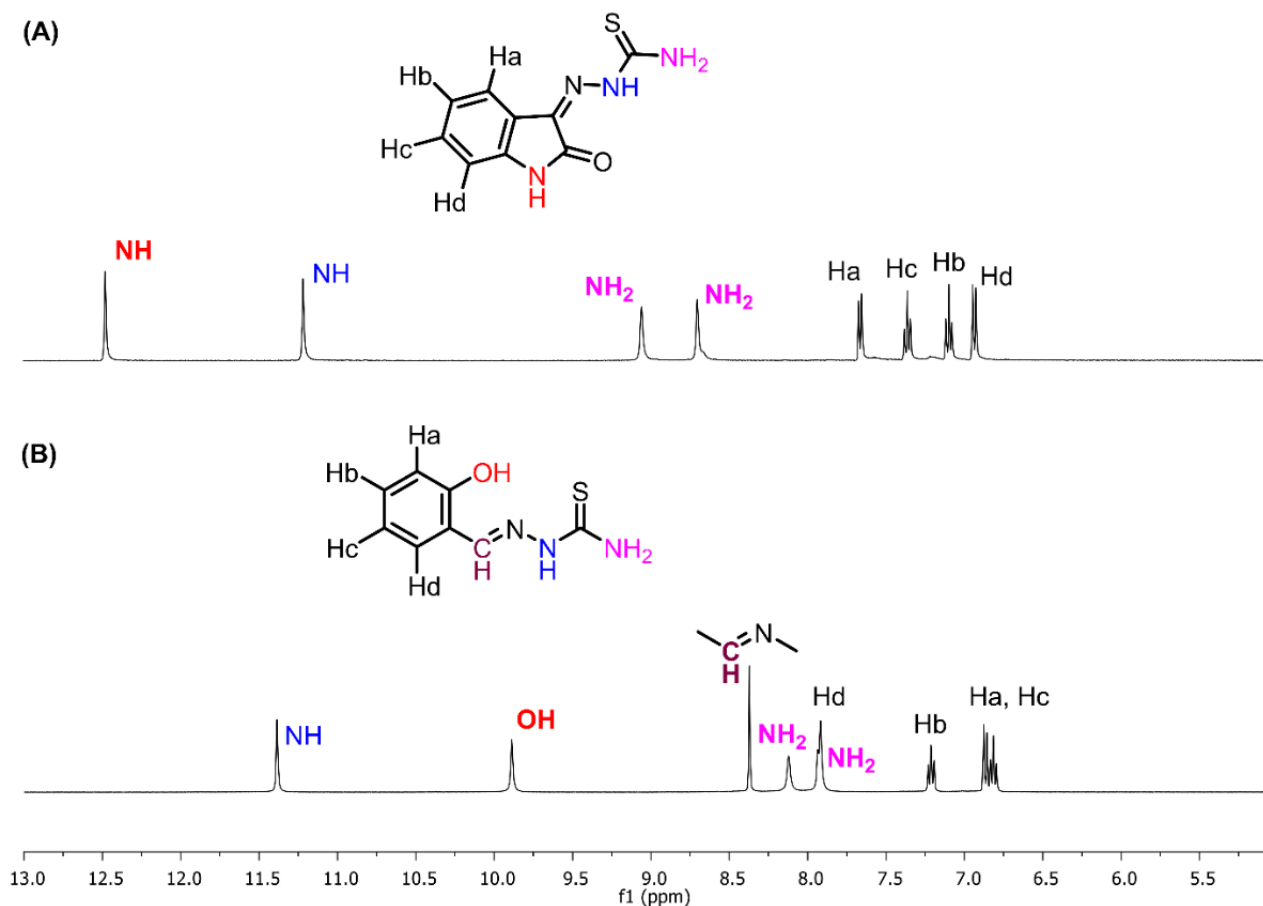


Figure 2. ^1H NMR spectrums of 3e (A) and 3b (B)

Along with the purification studies on the G6PD enzyme, although the effects of the inorganic compounds are quite a number of studies (Temel et al., 2017, Bayramoğlu et al., 2018, Temel and Taysı, 2018), there are a limited number of studies on the effects of organic based compounds (drug analog or candidate) on the enzyme activity (Bayindir et al., 2018a, Bayindir et al., 2018b, Temel et al., 2018). Although the effects of thiosemicarbazone derivatives, which were synthesized in the scope of this study and which constitute the main skeleton of important drugs, were studied on various enzymes, no studies have been conducted on G6PD enzyme. In this context, it is important to investigate the effects of these skeletons on the activity of G6PD enzyme.

In this study G6PD enzyme was purified in a single chromatographic step with 2',5'-ADP

Sepharose 4B Affinity column chromatography from rat erythrocytes. Following purification of enzyme, we investigated the effect of G6PD with a series of thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (3a-3e). While the thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (3a-3d) had effective inhibition effects against G6PD enzyme, 3e had not any effect against G6PD. The inhibition effect observed with these derivatives on G6PD enzyme activity are shown in Table 1. According to Table 1 and Fig. 3, the IC_{50} values were found in the range of 40.77-58.01 μM towards G6PD enzyme (Entry 1-4).

Bayindir et al. found that new synthesized *N*-benzoylindole compounds inhibited G6PD enzyme with IC_{50} values in the range of 3.39 μM to 1505 μM (Bayindir et al., 2018b). In a different study, the effects of synthesized new oxindole compounds on G6PD and 6PGD enzyme

activities were investigated. As a result of this study, it was determined that the synthesized compounds inhibited the G6PD enzyme with IC_{50} values in the range of 99 μM -304 μM . Compared with other studies, IC_{50} and K_i values, which are

40.77-58.01 μM for IC_{50} and 53.79-62.26 μM for K_i , were found near together. These results imply that the binding morphology of these molecules is similar (Table 1, Entry 1-4).

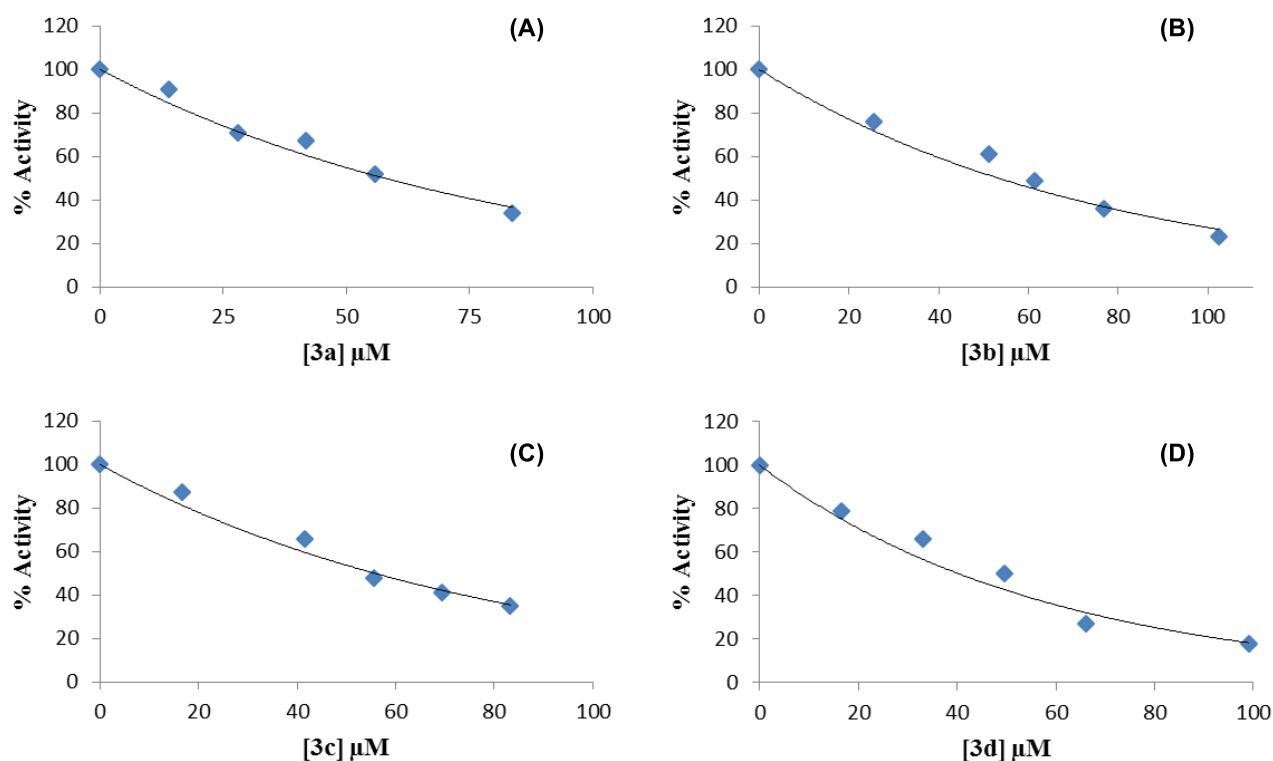


Figure 3. IC_{50} graphs of TSCA derivatives **3a** (A), **3b** (B), **3c** (C) and **3d** (D) on rat erythrocyte G6PD enzyme

Table 1. The determination of IC_{50} , K_i values and inhibition types of the TSCAs

Entry	Compounds	Inhibition type	IC_{50} (μM)	K_i (μM)
1	3a	Non- Competitive	58.01	62.26
2	3b	Non- Competitive	53.30	53.79
3	3c	Non- Competitive	57.71	53.92
4	3d	Non- Competitive	40.77	57.63
5	3e	No effect	-	-

Studies with G6PD suggested that the least effective thiosemicarbazone-based aza-ylide derivative was **3e**, which did not affect the enzymatic activity up to a concentration in the range of 2.25-11.25 μM (Table 1, Entry 5). For G6PD enzyme, the K_i values were found in the range of 53.79-62.26 μM . (Table 1, Entry 1-4, and Fig. 4). This inhibition results clearly indicated

that thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (**3a-3d**), which are synthesized compounds, had efficient non-competitive enzymes inhibition effect. As a result of studies, the most potent inhibitory effect on G6PD enzyme activity was obtained by thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives **3b** with K_i values of 53.79 μM .

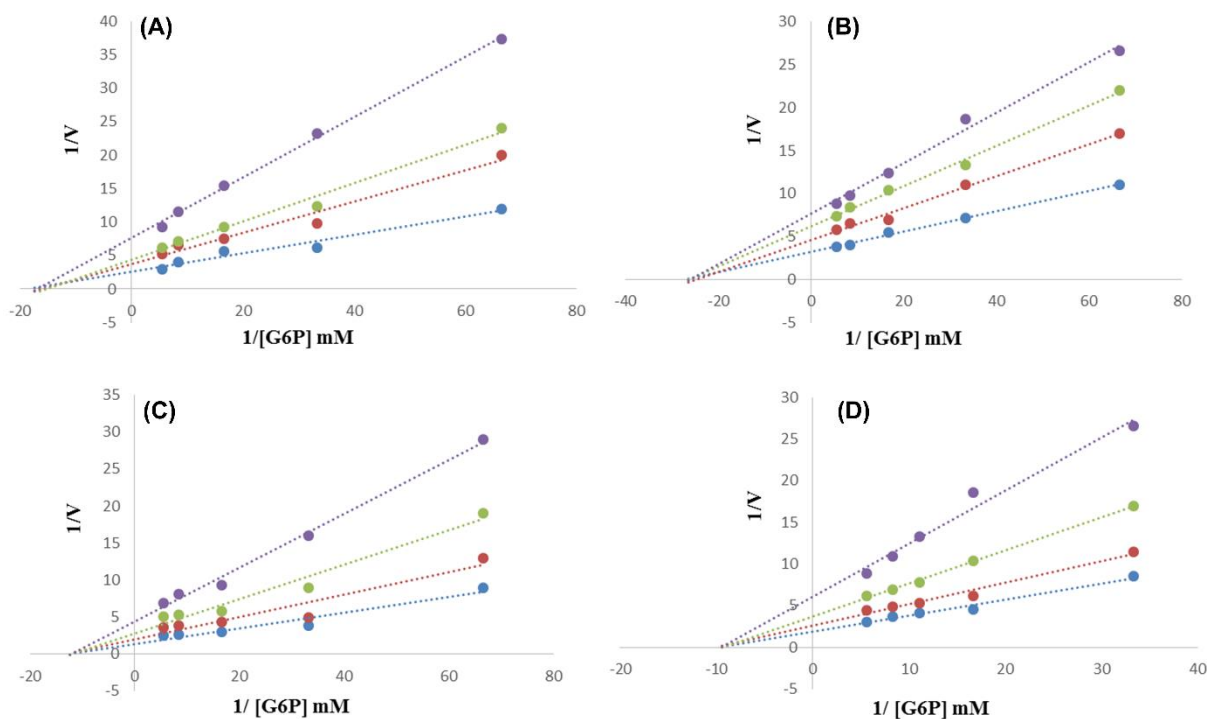


Figure 4. K_i graphs of *TSCA* derivatives **3a** (A), **3b** (B), **3c** (C) and **3d** (D) on rat erythrocyte G6PD enzyme

CONCLUSION

In this study, the inhibitory effects of thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives (*TSCAs*) **3a-3e** on important enzyme of pentose phosphate pathway, G6PD were investigated *in vitro*. Initially, thiosemicarbazone-based aza-ylide derivatives **3a-3e**, which are the skeleton of natural and important medicinal chemicals such as thioacetazone, ambazone, and perchlozone, were synthesized via a green approach without catalyst. Following synthesis, *TSCAs* derivatives **3a-3e** were investigated for their G6PD inhibition properties. The results suggested that *TSCAs* derivatives **3a-3d** except **3e** were moderate inhibitors of the rat erythrocyte G6PD enzyme. As a result of studies, *TSCAs* inhibited the G6PD enzyme activity with IC_{50} in the range of 40.77 μ M and 58.0 μ M for G6PD.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors are indebted to Department of Chemistry and Vocational Schools at Bingöl University for their financial support.

REFERENCES

- Aslan, H. E., Demir, Y., Özaslan, M. S., Türkan, F., Beydemir, Ş., Küfrevioğlu, Ö. I., (2018). The behavior of some chalcones on acetylcholinesterase and carbonic anhydrase activity. *Drug Chem. Toxicol.* 4: 1-7.
- Bayındır S., Toprak M., 2019, A novel pyrene-based selective colorimetric and ratiometric turn-on sensing for copper, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 213: 6–11.
- Bayındır, S., Ayna, A., Temel, Y., Ciftci, M. 2018a. The synthesis of new oxindoles as analogs of natural product 3, 3'-bis (indolyl) oxindole and *in vitro* evaluation of the enzyme activity of G6PD and 6PGD. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(2): 332-345.
- Bayındır, S., Temel, Y., Ayna, A., Ciftci, M. 2018b. The synthesis of N-benzoylindoles as inhibitors of rat erythrocyte glucose-6-phosphate dehydrogenase and 6-phosphogluconate dehydrogenase. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32(9): e22193.

- Bayramoğlu Akkoyun, M., Bengü, A. Ş., Temel, Y., Akkoyun, H. T., Ekin, S., Ciftci, M. 2018. The effect of astaxanthin and cadmium on rat erythrocyte G6PD, 6PGD, GR, and TrxR enzymes activities in vivo and on rat erythrocyte 6PGD enzyme activity in vitro. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 32(8): e22170.
- Beutler, E., 1971. "Red cell metabolism manual of biochemical methods", London Academic Press: 19-68,
- Beydemir, S., GüLCİN, I., Küfrevioğlu, O. I., Ciftçi, M. 2003. Glucose 6-phosphate dehydrogenase: in vitro and in vivo effects of dantrolene sodium. *Polish journal of pharmacology*, 55(5): 787-792.
- Bruinenberg, PM., Van Dijken, JP., Scheffers, WA., 1983. "A theoretical analysis of NADPH production and consumption in yeasts", *J. Gen. Microbiol.* 129: 953-964,
- Çiftçi, M., Beydemir, Ş., Yılmaz, H., Altıkat, S. (2003). Purification of glucose 6-phosphate dehydrogenase from Buffalo (*Bubalus bubalis*) erythrocytes and investigation of some kinetic properties. *Protein expression and purification*, 29(2): 304-310.
- Çiftci, M., Özmen, İ., Büyükokuroğlu, M. E., Pençe, S., Küfrevioğlu, Ö. İ. (2001). Effects of metamizol and magnesium sulfate on enzyme activity of glucose 6-phosphate dehydrogenase from human erythrocyte in vitro and rat erythrocyte in vivo. *Clinical biochemistry*, 34(4): 297-302.
- Costello C., Karpanen T., Lambert P.A., Mistry P., Parker K.J., Rathbone D.L., Ren, Wheeldon L.J.M., Worthington T., 2008. Thiosemicarbazones active against *Clostridium difficile*, *Bioorg. Med. Chem. Lett* 18: 1708-1711.
- Cuperlovic-Culf, M., 2013. "NMR metabolomics in cancer research", Burlington, Elsevier Science,
- Ebrahimi H.P., Hadi J.S., Alsalam T.A., Ghali T.S., Bolandnazar Z., 2015. A novel series of thiosemicarbazone drugs: from synthesis to structure. *Spectrochim. Acta -Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137: 1067-1077.
- Gazieva, G.A.; Kravchenko, A.N., 2012. Thiosemicarbazides in the synthesis of five- and six-membered heterocyclic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 81: 494-523.
- Ghosh P., Mandal S., Das T., Maity A., Gupta P., Purkayastha P., 2012. "Extra stabilization" of a pyrene based molecular couple by C-cyclodextrin in the excited electronic state. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14: 11500-11507.
- Hassan, A.A.; Shawky, A.M., 2011. Thiosemicarbazides in heterocyclization. *J. Heterocycl. Chem.* 48: 495-516.
- Hecker, P. A., Leopold, J. A., Gupte, S. A., Recchia, F. A., Stanley, W. C. 2012. Impact of glucose-6-phosphate dehydrogenase deficiency on the pathophysiology of cardiovascular disease. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 304(4): 491-500.
- Jimbow K., Hua C., Gomez P.F., Hirosaki K., Shinoda K., Salopek T.G., Matsusaka H., Jin H.Y., Yamashita T., 2000. Intracellular vesicular trafficking of tyrosinase gene family protein in Eu- and pheomelanosome biogenesis, *Pigm. Cell Res.* 13: 110-117.
- Kirici, M., Demir, Y., Beydemir, S., Atamanalp, M., 2016. The Effect Of Al^{+3} And Hg^{+2} On Glucose 6-Phosphate Dehydrogenase From Capota Umbla Kidney. *Appl Ecol Env Res.* 14(2): 253-264.
- Kleemann A., Engel J., Kutscher B., Reichert D., 2001. *Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents, Applications*; Thieme: Stuttgart, pp. 77-78.
- Kuznetsova M.A., Bepalov A.Y., 2014. One-Pot, Three-Component Synthesis Of [1,3]thiazolo[4,3-B][1,3,4]thiadiazoles: Correct Structure Of The Products, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 49: 1458-1463 .
- Lee K.C., Thanigaimalai P., Sharma V.K., Kim M.S., Roh E., Hwang B.Y., Kim Y., Jung S.H., 2010. Structural characteristics of thiosemicarbazones as inhibitors of melanogenesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20: 6794-6796.
- Lin H., Su H., Li J., Lin H., 2010. An efficient novel acetate anion receptor based on isatin, *J. Braz. Chem. Soc.* 21: 541-545.
- Lin W.Q., Xie J.X., Wu X.M., Yang L., Wang H.D., 2014. Inhibition of xanthine oxidase activity by *Gnaphalium affine* extract, *Chin. Med J. Peking* 29: 225-230.
- Lineweaver, H., Burk, D., 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American chemical society*, 56(3): 658-666.

- Malkina A.G., Nosyreva V.V., Albanov A.I., Afonin A.V., Vashchenko A.V., Amosova S.V., Trofimov B.A., 2017. Regioselective N(2)-H-functionalization of thiosemicarbazones of aromatic and heteroaromatic aldehydes with acrylonitrile, *Synthetic Communications*, 47:2, 159-168.
- Netalkar P.P., Netalkar S.P., Revankar V.K., 2015. Transition metal complexes of thiosemicarbazone: Synthesis, structures and invitro antimicrobial studies, *Polyhedron* 100: 215–222.
- Pelosi G., Bisceglie F., Bignami F., Ronzi P., Schiavone P., Re M.C., Casoli C., Pilotti E., 2010. Antiretroviral activity of thiosemicarbazone metal complexes, *J. Med. Chem.* 53: 8765-8769.
- Pelosi G., Bisceglie F., Bignami F., Ronzi P., Schiavone P., Re M.C., Casoli C., Pilotti E., 2010. Antiretroviral Activity of Thiosemicarbazone Metal Complexes, *J. Med. Chem.* 53: 8765–8769.
- Şahin M., Koca A., Özdemir N., Dinçer M., Büyükgüngör O., Bal-Demirci T., Ülküseven B., 2010. Synthesis, X-ray crystal structures, thermal and electrochemical properties of thiosemicarbazidatodioxouranium (VI) complexes. *Dalton Trans.* 39: 10228-10237.
- Sarıgüney A.B., Saf A.Ö., Coskun A., 2014. A newly synthesized thiazole derivative as a fluoride ion chemosensor: naked-eye, spectroscopic, electrochemical and NMR studies, *Spectrochim. Acta A*, 128: 575-582.
- Smolentsev A.I., Lavrenova L.G., Elokina V.N., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., 2009. Crystal structures of pyridine-4-aldehyde thiosemicarbazone perchlorate and trifluoromethane sulfonate. *J. Stuct. Chem.* 50: 500-504.
- Temel, Y., Ayna, A., Hamdi Shafeeq, I., Ciftci, M. 2018. In vitro effects of some antibiotics on glucose-6-phosphate dehydrogenase from rat (*Rattus norvegicus*) erythrocyte. *Drug and chemical toxicology*, 41: 1-5.
- Temel, Y., Bengü, A. Ş., Akkoyun, H. T., Akkoyun, M., Ciftci, M. 2017. Effect of astaxanthin and aluminum chloride on erythrocyte G6PD and 6PGD enzyme activities in vivo and on erythrocyte G6PD in vitro in rats. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31(10): e21954.
- Temel, Y., Kocyigit, U. M. 2017. Purification of glucose-6-phosphate dehydrogenase from rat (*Rattus norvegicus*) erythrocytes and inhibition effects of some metal ions on enzyme activity. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 31(9): e21927.
- Temel, Y., Taysi, M. Ş. 2018. The Effect of Mercury Chloride and Boric Acid on Rat Erythrocyte Enzymes. *Biological trace element research*, 186: 1-6.
- Thanigaimalai P., Hoang T.A.L., Lee K.C., Bang S.C., Sharma V.K., Yun C.Y., Roh E., Hwang B.Y., Kim Y., Jung S.H., 2010. Structural requirement(s) of N-phenylthioureas and benzaldehyde thiosemicarbazones as inhibitors of melanogenesis in melanoma B16 cells, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20: 2991-2993.
- Thomas, D., Cherest, H., Surdin-Kerjan, Y., 1991. Identification of the structural gene for glucose-6-phosphate dehydrogenase in yeast. Inactivation leads to nutritional requirement for organic sulfur”, *EMBO J.* 10: 547-553.
- Wang X.M., Yan H., Feng X.L., Chen Y., 2010. 1-Pyrenecarboxaldehyde thiosemicarbazone: A novel fluorescent molecular sensor towards mercury (II) ion, *Chinese Chemical Letters* 21: 1124–1128.
- Yusuf M., Jain P., 2014. Synthesis and biological significances of 1,3,4-thiadiazolines and related heterocyclic compounds, *Arab. J. Chem.* 7: 525–552.
- Zhang, C., Zhang, Z., Zhu, Y., Qin, S., 2014. Glucose-6-phosphate dehydrogenase: a biomarker and potential therapeutic target for cancer. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 14(2): 280-289.
- Zhao H.C., Shi Y.P., Liu Y.M., Li C.W., Xuan L.N., Wang P., Zhang K., Chen B.Q., 2013. Synthesis and antitumor-evaluation of 1,3-selenazole-containing 1,3,4-thiadiazole derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23: 6577-6579.

Fotodinamik Terapi İçin OktadodesiloksiSilicon(IV) Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi ve Fotofizikokimyasal Özellikleri

Ömer GÜNGÖR^{1*}, Hatice ULUŞAN², Zafer YAZICIGİL²

ÖZET:Bu çalışmada, oktaodesiloksi silisyum(IV) ftalosiyanın türevi sentezlenmiş ve yapısı spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiği tetrahidrofuran, etil asetat, CH₂Cl₂, N,N dimetilformamid, dietil eter, CHCl₃, etil alkol, ve asetonitril içinde iyi bir çözünürlük sergilemektedir. Silisyum ftalosiyanın bileşiğinin fotodinamik terapide fotoduyarlastırıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmak için fotofizikokimyasal özellikleri DMF içerisinde araştırılmıştır. Singlet oksijen, fotobozunma ve agregasyon özellikleri standart unsubstitüe silisyum ftalosiyanın ve çinko ftalosiyanın ile karşılaştırılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi'nin (Φ_{Δ}) standart olarak kullanılan Si(IV)Pc'nin değerine çok yakın olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler:Ftalosiyanın, silisyum, PDT, singlet oksijen

Synthesis and Photophysicochemical Properties of Octadodecyloxy Silicon(IV) Phthalocyanine for Photodynamic Therapy

ABSTRACT:Octadodecyloxysilicon(IV) phthalocyanine derivative was synthesized and its structure was determined by spectrophotometric methods. The synthesized phthalocyanine compound exhibits good solubility in tetrahydrofuran, ethyl acetate, CH₂Cl₂, N,Ndimethylformamide, diethyl ether, CHCl₃, ethyl alcohol and acetonitrile. The photophysicochemical properties of the silicon phthalocyanine compound in photodynamic therapy were investigated in DMF. Singlet oxygen, photodegradation and aggregation properties were compared with standard unsaturated silicon phthalocyanine and zinc phthalocyanine. Singlet oxygen quantum yield (Φ_{Δ}) was found to be very close to the value of Si (IV) Pc used as standard.

Keywords:Phthalocyanine, silicon, PDT, singlet oxygen

¹ Ömer GÜNGÖR (Orcid ID: 0000- 0002-3835-2920), Kocaeli Üniversitesi, Hereke Ö.İ.U. MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümü, Kocaeli.

² Hatice ULUŞAN (Orcid ID: 0000-0003-1449-0904), Zafer YAZICIGİL (Orcid ID: 0000-0001-7048-7940), Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author:Ömer GÜNGÖR, e-mail: omer.gungor@kocaeli.edu.tr

GİRİŞ

Ftalosiyaninler (Pcs) düzlemsel makrosiklik moleküllerdir ve iç çekirdek döngüsünde azot atomları içerirler. Ftalosiyaninler, metaloftalosiyaninler (MPcs) oluşturmak için Pc halkasının iç çekirdeği içinde 70'den fazla metalik ve metalik olmayan iyonları koordine etme potansiyeline sahiptir. 1933 yılında Linstead tarafından "ftalosiyanin" terimi ilk kez yeni bir organik bileşik sınıfı olarak tanımlanmıştır. Ftalosiyanin bileşikleri, 18 π -elektronik yapıyı delokalize ettiğinden dolayı görünür optik özellikler ve iyi termal stabiliteye sahiptirler (Kadish ve ark., 2000). Metaloftalosiyanin bileşiklerinin, çoğu yaygın organik çözücü içinde genellikle düşük çözünürlük özellikleri gösterdikleri bilinmektedir. Ftalosiyanin üzerinde farklı gruplar substitüe edilerek bu bileşiklerin çözünürlüğünü artırılmaya çalışılmaktadır. Yapısal izomerlerin oluşumu ve yüksek dipol momentleri nedeniyle tetra-ikameliftalosiyanin bileşikleri okta-ikameli türlerine göre daha fazla çözünürlüğe sahiptirler (Lenzoff ve ark., 1993). Fotokimyasal, fotofiziksel, optik, elektrokimyasal özellikler, biyolojik fonksiyonlar ve yüksek stabilite gösterdikleri için, bilim insanları tarafından Pcs ve metal komplekslerinin sentez ve uygulamalarına büyük ilgi gösterilmektedir. Ftalosiyaninler kanserin fotodinamik tedavisi için fotosensitizörler (PDT) (Durmuş, 2012), optik diskler (Gu ve ark., 1995), sıvı kristaller (Durmuş ve ark., 2006) ve gaz algılama (Guillaud ve ark., 1998) gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Işığın tek başına veya bir kimyasal madde ile birlikte olan terapi etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Fotodinamik etki Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. MeyerBeltz ise 1913 yılında kendi vücuduna 200 mg hematoporfirin enjekte ederek fotodinamik etkiyi ilk kez denemiştir. Fotoporfirin 1993 yılından bu yana bazı kanser türlerinin tedavisi için Amerika, Kanada, bazı Avrupa ülkeleri ve Japonya da kullanılmaktadır. Tıp alanında büyük bir devrim

niteliğinde olan fotodinamikterapi (PDT) kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan ve minimum zararla yavaşlatılabileceğini hatta durdurulabileceği bir tedavi yöntemidir. PDT'de kullanılacak olan fotoduyarlaştırıcı; toksik özellik göstermemeli, belli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelmeli, toksik olmayan çözücülerde çözünmeli, singlet oksijen üretmeli, kanserli hücrelere karşı seçici olmalı ve normal hücrelerden hızlıca uzaklaşmalıdır (Durmuş, 2012).

Bu çalışmanın ilk basamağında oktaodesiloksisubstitüe Si(IV) ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci basamağında sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin (5) PDT özelliklerinin belirlenmesi amacıyla fotofizikokimyasal (floresan, foto bozunma, singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuvantum verimi) özellikleri incelemiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) ve SiCl₄ Merck'ten satın alındı ve alındıkları gibi kullanıldı. Kullanılan çözücüler, saflaştırıldı, kurutuldu ve moleküler elekler üzerinde depolandı. Tüm reaksiyonlar Schlenk sistemi kullanılarak kuru ve oksijensiz azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. DMF (dimetilformamit), Perrin ve Armarego tarafından tarif edildiği gibi kurutuldu ve saflaştırıldı.

Sentez

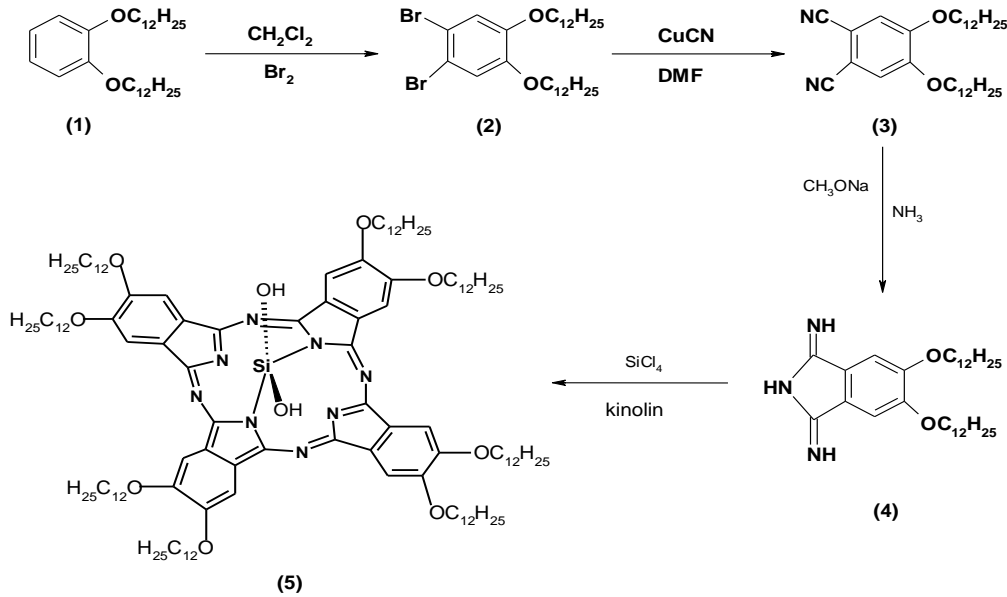
Bileşik 1, 2, 3 ve 4 literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir (Gürek ve ark., 1994) (Şekil 1).

OktadodesiloksiDihidroksi(IV) Silisyum Ftalosiyanın Sentezi

1 g (1.94mmol) 1-dodesiloksi-4,5-disiyanobenzen-diiminoisindolin (4)10 ml kuru kinolinde oda sıcaklığında karıştırılır. Üzerine 0,48 ml (2,91 mmol) SiCl₄ ilave edilir. Hızlı bir şekilde ısıtılarak 3 saat refluks edilir. Daha sonra Kinolin indirgen basınçta kuruluğa kadar uçurulur. Katı kısım etil alkol, etil asetat ve

aseton ile yıkanır. Kolon kromatografisi (kloroform) ile saflaştırılır. e.n.>400. FT-IR ν_{\max} / cm^{-1} : 3424 (OH), 2920-2851 (aliphatic C-H), 1605 (C=N), 1535 (C=C), 1465, 1424, 1391, 1284, 1202, 1086, 1048, 891, 834 (Si-OH), 751. ^1H NMR (CDCl_3) (δ :ppm): 9,08 (s, Pc-H, 8H), 3,65 (t, $J = 2,9$ Hz, O- CH_2 , 16H), 1,81 (q, O-C- CH_2 , 16H), 1,34–1,52 (m, C- CH_2 -C, 144H), 0,92

(t, $J = 2,9$ Hz, CH_3 , 24H), -2,12 (s, OH, 2H). UV-Vis (DMF): λ_{\max} , nm (log ϵ): 701 (4,85), 668 (4,48), 634 (4,16), 360 (4,48). Hesaplanan: $\text{C}_{128}\text{H}_{210}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Si}$: C, 75,02; H, 10,33%; N, 5,47 % Bulunan: C, 75,82; H, 11,52%; N, 5,45. MS (ES⁺), (m/z): Hesaplanan: $\text{C}_{128}\text{H}_{210}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Si}$, 2049,16; Bulunan: 2050,09 [$\text{M}+1$]⁺, 2032,35 [$\text{M}-\text{OH}$]⁺, 2017,48 [$\text{M}-2\text{OH}$]⁺.

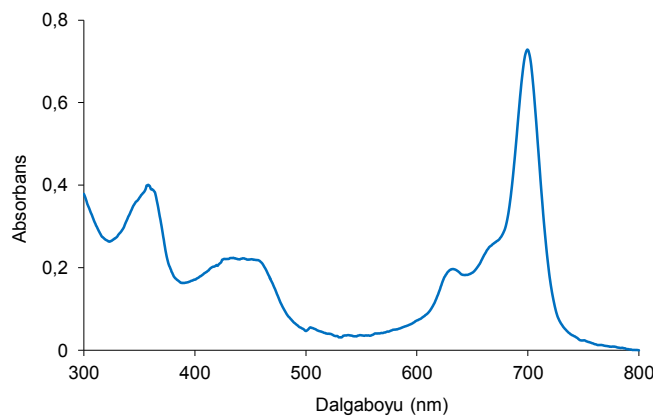


Şekil 1. Oktadodesiloksi dihidroksi silisyum(IV) ftalosiyanın sentezi

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşikler 5'in yapısı, ^1H NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, FT-IR ve element analizi ile aydınlatılmıştır. Bileşik 5'in FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3324 cm^{-1} de Si-OH, Alifatik CH gerilmeleri 2920-2851 cm^{-1} , aromatik -C=N- gerilmesi 1535 cm^{-1} , aromatik -C=C- gerilmesi 1605 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. UV-Vis spektroskopisi,

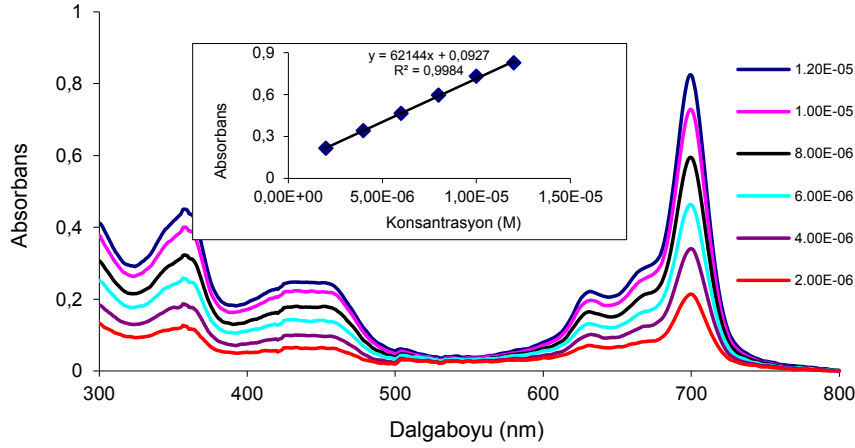
ftalosiyanın oluşumunu doğrulamak için en basit yöntem olarak kabul edilmektedir. İncelenen ftalosiyanın bileşiğinin UV spektrumu, seyreltik DMF solüsyonunda kaydedildi. Şekil 2, ftalosiyanın bileşiğinin DMF içinde $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Ftalosiyanın ait karakteristik B bandı 360 nm'de, Q bandı ise 701 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 2. Bileşik 5'in DMF içerisindeki UV-Vis spektrumu. $1,0 \times 10^{-5}$ M

NMR spektrumunda aksiyal konumdaki OH gruplarına ait pikler manyetik anizotropinin etkisinden dolayı negatif bölgede -2,12 ppm'de görülmektedir. Ftalosiyanın aromatik halkasında ki nonperiferel pozisyonundaki

hidrojenler 9,08 ppm'de singlet olarak çıkmaktadır. Kütle spektrumunda ise moleküler iyon piki 2050,09 [M+1]⁺da saptandı. Bu bilgiler bileşik 5'in yapısını doğrulamaktadır.



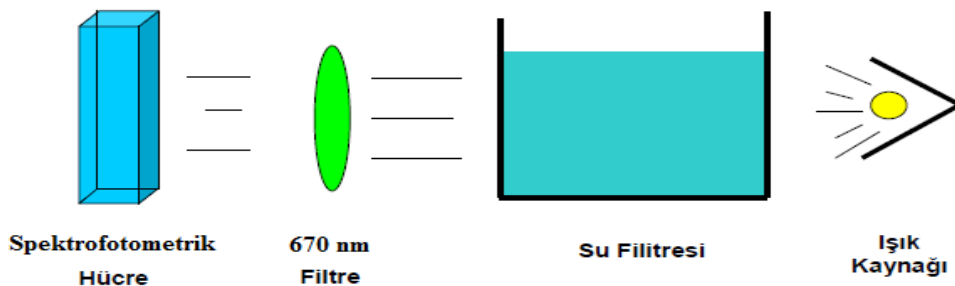
Şekil 3. Farklı konsantrasyonlarda DMF içinde bileşik 5'in agregasyon davranışları

Ftalosiyanın, ftalosiyanın halkaları üzerindeki elektronların moleküller arası π - π etkileşimlerine bağlı olarak, organik çözücüler içinde agregat oluşturmaktadır. Agregasyon genellikle ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarındaki değişikliklerle ve çoğunlukla konsantrasyonun absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkisinin analizine dayanarak belirlenir. Agregasyon; sıcaklık, konsantrasyon, süstituentlerin yapısı ve kompleks metal iyonları gibi birçok parametreyle ilişkilidir (Durmuş ve ark., 2006). Bu çalışmada, ftalosiyanın agregasyon davranışı DMF içinde incelenmiştir. Ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde Lambert-Beer yasasına ($1,2 \times 10^{-5}$ ila $2,0 \times 10^{-6}$ M arasında) herhangi bir

agregasyon davranışı olmaksızın uyulduğu bulunmuştur (Şekil 3).

Fotokimyasal çalışmalar

Ftalosiyanın fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri ile ilgili Gebze Teknik Üniversitesinden Mahmut Durmuş ve çalışma ekibi tarafından yapılmış birçok önemli çalışma bulunmaktadır (Durmuş 2012; Durmuş ve ark., 2006; Ertem ve ark., 2018; Gürol ve ark., 2018; Güngör ve ark., 2018). Singlet oksijen kuantum ve fotobozunma kuantum verilerini belirlemek amacı ile Şekil 4'teki düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 30 Volt'luk General Electric Quartz lamb, Ultraviyole ve infrared radyasyonları filtrelemek için 670nm'lik bir filtre ve su filtresi kullanılmıştır.



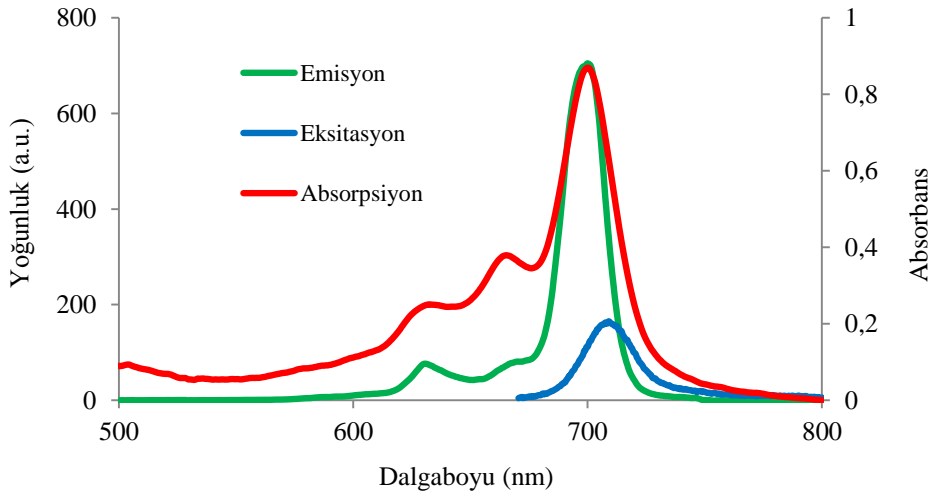
Şekil 4. Fotokimyasal ölçüm düzeniği

Floresans Quantum Verimi (Φ_F)

Moleküllerin ışığı soğurması elektronlarının çekirdek etrafındaki dağılımına bağlıdır. Molekülün fotonu soğurması ile en son enerji düzeyindeki bir elektronu daha yüksek enerjili orbitale geçer. Molekül bu şekliyle uyarılmış ve kararsız durumdadır. Kararlı hale dönmek için yüksek enerjili orbitale geçen elektron aldığı enerjiyi vererek tekrar düşük enerjili orbitale döner. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın nasıl sonlandığı Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilmektedir. Foton soğurulmasıyla uyarılma süreci çok hızlıdır (10^{-14} – 10^{-15} s). Uyarılmış elektron farklı yollar kullanarak temel hale dönmektedir. Bu geçişler fosforesans, floresans gibi foton yayımı ve titreşim geçişleri, iç dönüşüm, dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, ön ayrışma gibi ışısız ısı veya kinetik geçişlerdir. Fotoduyarlayıcıların floresan davranışı, vücutta bunların izlenmesi veya kanser hücrelerinin belirlenmesi için önemlidir (Gillenwater ve ark., 1998). Bir tedavinin

potansiyel başarısına veya başarısızlığına, fotoduyarlayıcının floresan davranışındaki tedavi öncesi, sırası ve sonrasında fark değerlendirilerek karar verilebilir (Braichotte ve ark., 1996).

Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin floresans emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon ölçümleri DMF içerisinde yapılmıştır. Standart olarak süstitüe olmamış Silisyum(IV)ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Şekil 5’de bileşik 5’in absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları yer almaktadır. Bileşik 5 eksitasyon spektrumunun şekli absorpsiyon spektrumunun şekline benzemektedir. Bu uyarılan bileşikteki (5) temel halin nükleer konfigürasyonun, eksitasyon sırasında etkilenmediğini göstermektedir. Floresans kuantum (Φ_F) literatürdeki metoda göre hesaplanmıştır (Durmuş ve ark., 2011). Bileşik 5’in floresans kuantum (Φ_F) değeri ($\Phi_F = 0,11$) standart Si(IV)Pc’nin değerinden ($\Phi_F = 0,52$ (Atmaca ve ark., 2015))daha düşüktür.



Şekil 5. Bileşik 5’in DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları

Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_Δ)

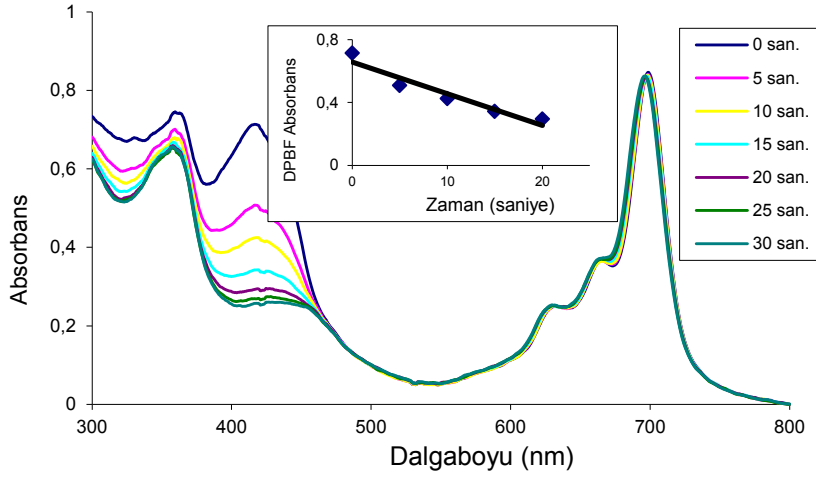
İdeal bir fotoduyarlayıcı, üretilen fototoksik singlet oksijeni sayesinde belirlenir. Singlet oksijen, triplet durumundaki oksijenin bir fotoduyarlayıcı ile etkileşime girdiğinde üretilir. Uyarılmış ftalosiyanın tarafından sağlanan singlet oksijen miktarı, singlet oksijen kuantum

verimi (Φ_Δ) ile ifade edilmektedir. Singlet oksijen üretimini belirlemek için tetrasodyum antresen-9,10-bismetilmalonat (ABMM), 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF), keroten, tiyol, histidin ve askorbat kullanılmaktadır (Phillips, 1995; Bonnett, 1995). Bu çalışma da singlet oksijen üretimini belirlemek için 1,3-

difenilizobenzofuran'ın (DPBF) UV spektrumunda 417 nm'de absorpsiyon değişimleri incelenmiştir (Şekil 6). Singlet oksijen ölçümü esnasında ftalosiyanınin Q bandın da değişme olmaması, ftalosiyanınin hiçbir bozulmaya uğramadığını göstermektedir.

Bu çalışma esnasında standart olarak Si(IV)Pc bileşiği kullanılmıştır. Bütün ölçümler

DMF içerisinde yapılmıştır. Singlet oksijen verimi literatürdeki metoda göre hesaplanmıştır (Durmuş ve ark., 2011). Bileşik 5'in singlet oksijen kuantum verimi ($\Phi_{\Delta}=0,11$) standart Si(IV)Pc'nin değerine ($\Phi_{\Delta}=0,12$ (Gürol ve ark., 2007)) çok yakındır.



Şekil 6. Bileşik 5'in singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında ki UV-Vis spektrumu değişimi. Konsantrasyon $1,0 \times 10^{-5}$ M. DMF

Fotobozunma Kuantum Verileri (Φ_d)

Fotobozunma (Photodegradation) ölçümleri için Şekil 4'deki düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiği DMF içerisinde $1,0 \times 10^{-5}$ M çözeltisi hazırlandıktan sonra 30 voltluk ışığa maruz bırakılmış ve 10'ar dakikalık aralıklarla UV-Vis. spektrumları alınarak Q bandlarındaki değişim incelenmiştir. Bu çalışma ile sentezlenen bileşiğin (5) ışığa karşı duyarlılığı ölçülmüştür. Fotobozunma quantum verimi (Φ_d) literatür metoda göre hesaplanmıştır (Durmuş ve ark., 2013). Bileşik 5 için fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) 0,35 olarak bulunmuştur. Literatürde Si(IV)Pc'nin değeri olmadığından standart olarak Zn(II)Pc değeri alınmıştır. Standart Zn(II)Pc'nin Φ_d değeri 0,26'dır (Gürol ve ark., 2007). Bu değerler yeni bileşiklerin standart Zn(II)Pc göre ışığa karşı daha az dayanıklı olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışma sonunda sentezlenen bileşiğinin (5) yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, kütle spektrumu ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek standart Si(IV)Pc ile karşılaştırılmıştır. Ftalosiyanınlerin en büyük dezavantajı çözünürlüklerinin az olmasıdır. Elde edilen bileşik 5 birçok organik çözücüde (DMF, kloroform, diklormetan, pridin, toluen, aseton vb.) çözünmektedir. Bu bileşiğin fotofizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_{Δ}) standart olarak kullanılan Si(IV)Pc'nin değerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç, bu çalışma da kullanılan ftalosiyanın bileşiğinin PDT de fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Bileşik 5'in Φ_d değeri standart Zn(II)Pc'ye göre yüksektir. Φ_d değerinin yüksek olması ışığa karşı daha az dayanıklı olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Atmaca G Y, Dizman C, Eren T, Erdoğan A, 2015. Novel axially carborane-cage substituted silicon phthalocyanine photosensitizer; synthesis, characterization and photophysical properties. *A Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 (2) 244-249.
- Bonnett R, 1995. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy *Chemical Society Reviews*, 24 (1), 19-33.
- Braichotte D.R, Savary JF, Monnier P, van den Bergh H.E, 1996. Optimizing light dosimetry in photodynamic therapy of early stage carcinomas of the esophagus using fluorescence spectroscopy. *Lasers Surgery and Medicine* 19 (3) 340-346.
- Durmuş M. 2012. Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security. Bölüm 4, sayfa 135-266. Editors: Tebello Nyokong, Vefa Ahsen. Springer Dordrecht Heidelberg London New York. 2012. e-ISBN 978-90-481-3872-2. DOI 10.1007/978-90-481-3872-2.
- Durmuş M, Yaman H, Göl C, Ahsen V, 2011. Nyokong. T. Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties. *Dyes and Pigments*, 91 (2): 153-163.
- Durmuş M, Yeşilot S, Ahsen V, 2006. Separation and mesogenic properties of tetraalkoxy-substituted phthalocyanine isomers. *New J. Chem.*, 30 (5): 675-678.
- Ertem B, Yalazan H, Güngör Ö, Sarkı G, Durmuş M, Saka E T, Kantekin H, 2018. Synthesis, structural characterization, and investigation on photophysical and photochemical features of new metallophthalocyanines. *Journal of Luminescence*, 204 (3) 467-471.
- Gillenwater A, Jacob R, Kortum RR, 1998. Fluorescence spectroscopy: A technique with potential to improve the early detection of aerodigestive tract neoplasia. *Head Neck* 20 (6) 556-562.
- Gu D, Chen Q, Tang X, Gan F, Shen S, Liu K, Xu H, 1995. Application of phthalocyanine thin films in optical recording. *Optics Communications*, 121 (4): 125-129.
- Guillaud G, Simon J, Germain JP, 1998. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coordination Chemistry Reviews*, 178 (2): 1433-1484.
- Güngör Ö, Durmuş M, Ahsen V, 2016 Investigation of photochemical and photophysical properties of novel silicon(IV) phthalocyanines and their -oxo dimers, *Turkish Journal of Chemistry*. 41 (6), 803-812.
- Gürol İ, Gümüş G, Tarakci DK, Güngör Ö, Durmuş M, Ahsen V, 2018. Photophysical and photochemical properties of fluoroether-substituted zinc (II) and titanium (IV) phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 22 (1) 46-55.
- Gürol I, Durmuş M, Ahsen V, Nyokong T, 2007. Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines. *Dalton Trans.*, 34 (): 3782-3791.
- Gürek AG, Bekaroğlu O, 1994. Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J.Chem.Soc.Dalton Trans*, 9 (3): 1419-1423.
- Kadish K.M, Smith K.M, Guillard R, 2000. *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Amsterdam, Vol. 1-10. e-ISBN: 9780080923857
- Leznoff CC, Lever ABP, 1993. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York Vol. 2. pp: 197-223. ISBN: 1-56081-544-2.
- Phillips, D, 1995. The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy, *Pure and Applied Chemistry*, 67 (1), 117-126.

Determination of Antioxidant Capacity of 2,6-Quinolinediol

Fevzi TOPAL^{1*}

ABSTRACT: The compounds of the quinolone group have been widely used in the alive metabolism, paint and pharmaceutical industry. Therefore, various quinoline derivatives are synthesized and synthesis methods are developed. The synthesis of the quinoline compounds in the industrial field is formed in a separate area. 2,6-quinolinediol is derivative a quinoline. In this study, different bioanalytical methods such as reducing capacity by Fe^{3+} - Fe^{2+} transformation method, Fe^{3+} -TPTZ reducing capacity by FRAP method, Cu^{2+} - Cu^{+} reducing capacity by CUPRAC method, the ferric ions (Fe^{2+}) chelating activity by using bipyridyl reagent, DPPH, ABTS, DMPD radical scavenging activities, superoxide anion radicals ($O_2^{\cdot-}$) scavenging activity have been used. Also, Trolox, α -Tocopherol, BHA and BHT have been used as reference antioxidants. The IC_{50} inhibition value of the ABTS radical removal activity for this substance was calculated as $3.39 \mu g mL^{-1}$. Reference antioxidants such as trolox, BHA, α -Tocopherol and BHT exhibited ABTS radical removal inhibitions at 2.59, 4.44, 7.07 and $32.36 \mu g mL^{-1}$, respectively. Studies have shown that 2,6-quinolinediol is an effective antioxidant.

Keywords: 2,6-quinolinediol, Antioxidant activity, Radical scavenging

2,6- Kinolindiol Bileşiğinin Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi

ÖZET: Kinolin grubu bileşikleri, canlı metabolizması, boya ve ilaç sektöründe geniş çapta kullanılmaya başlamıştır. Bu nedenle çeşitli kinolin türevleri sentezlenmekte ve sentez yöntemleri geliştirilmektedir. Endüstriyel açıdan kinolin bileşiklerinin sentezi ayrı bir alan oluşturmaktadır. 2,6-kinolindiol bir kinolin türevidir. Bu çalışmada; Fe^{3+} - Fe^{2+} transformasyonu metoduna göre indirgeme kapasitesi, CUPRAC metoduna göre Cu^{2+} - Cu^{+} indirgeme kapasitesi, FRAP metoduna göre Fe^{3+} -TPTZ indirgeme kapasitesi, bipyridil reaktifi kullanarak ferröz iyonları (Fe^{2+}) şelatlama aktivitesi, DPPH, ABTS, DMPD radikal giderme aktiviteleri ile süperoksit anyon radikalleri ($O_2^{\cdot-}$) giderme aktivitesi gibi farklı biyoanalitik metotlar kullanıldı. Ayrıca BHA, BHT, α -tokoferol ve troloks referans antioksidan olarak kullanıldı. Bu madde için ABTS radikal giderme IC_{50} inhibisyon değeri $3.39 \mu g mL^{-1}$ olarak hesaplandı. BHA, α -Tocopherol, trolox, BHT ve gibi standart antioksidanlar, sırasıyla 2.59, 4.44, 7.07 ve $32.36 \mu g mL^{-1}$ olarak ABTS radikal giderme inhibisyonları sergiledi. Çalışmalar 2,6-kinolindiolün, etkili bir antioksidana sahip olduğunu açıkça göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: 2,6-kinolindiol; Antioksidan aktivite; Radikal giderme

¹ Fevzi TOPAL (Orcid ID:0000-0002-2443-2372), Gumushane University, Gumushane Vocational School, Department of Chemical and Chemical Processing Technologies, Laboratory Technology Program, Gumushane, Turkey.

*Corresponding author: Fevzi TOPAL, e-mail: topalfevzi@hotmail.com

INTRODUCTION

Oxygen has a special place in aerobic life. Because oxygen is the last electron acceptor in ATP production which is an important compound for living life (Davies, 1995). During the electron flow, unconjugated electrons are formed. These electrons create free radicals, causing various damages in the organism (Gulcin, 2012). The biggest dangers of free radicals are the unstable molecules. This is because they oxidize living and non-radical molecules with uncomplicated electron pairs (Gulcin, 2012; Topal, 2018). Due to lipid peroxidation, the membrane lipids have the greatest damage (Bursal et al., 2013).

ROS is produced at a certain level in healthy cells in live metabolism. They have the capacity to damage important biomolecules such as proteins, nucleic acids, carbohydrates, polyunsaturated fatty acids and lipids. They cause mutations by damaging DNA and RNAs. If they are not removed by ROS-effective cellular components, they can cause serious metabolic damage by stimulating radical chain reactions after damaging the protein, lipid and nucleic acids, and finally cellular biomolecules (Öztaşkın et al., 2015). As a result, ROS; It has been observed to cause more than 100 diseases such as heart attack, stroke, atherosclerosis, immunodeficiency syndrome, diabetes, cancer and malaria (Alho and Leinonen, 1999; Gulcin 2012). Antioxidants are substances that inhibit or stop oxidizing molecules. An antioxidant molecule should be able to prevent oxidation

even at low concentrations. In addition, they protect living organisms from the damage of ROS. On the other hand, they are also the shield against chronic diseases (Taslimi and Gulcin, 2018). The terms antioxidant activity or antioxidant capacity may be used to indicate the antioxidant capabilities of food ingredients, but they are both different. Phenol derivatives prevented metabolic cholesterol oxidation. A wide range of synthetic antioxidants are available in the pharmaceutical, food, and cosmetic industries (Hudson, 1990; Eberhardt et al., 2000). But, the use of synthetic antioxidants was restricted to legal rules due to the suspicion of being carcinogenic and toxic (Wichi, 1988; Sherwin, 1990). Therefore, the interest in safer antioxidants is increasing for food applications and the trend towards natural antioxidants in consumer preferences has led to an acceleration of attempts to explore antioxidant sources (Gulcin, 2007).

Quinoline is a hetero ringed compound wherein a benzene ring and a pyridine are fused (Fessenden et al., 2001; Hart et al., 2011). The most important examples are quinoline and isoquinoline and are similar to naphthalene. Quinoline and isoquinoline rings are found in many natural compounds like quinine and papaverine (Hart et al., 2011). Quinoline derivatives have been attracted to scientific studies and pharmaceuticals due to their carcinogenic and mutagenic properties (Ökten et al., 2015).

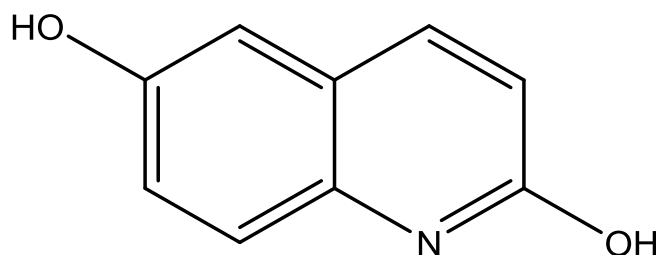


Figure 1. Chemical structure of 2,6-Quinolinediol

In our article, we investigated the antioxidant activities and capacities of 2,6-quinolinediol using 8 different antioxidant methods. Considering the results, it is thought that it is a highly effective molecule and will contribute to new literature studies.

MATERIALS AND METHODS

Ferric Ions (Fe^{2+}) Chelating Activity

Ferric ions (Fe^{2+}) binding ability of 2,6-quinolinediol was determined according to method of Dinis et al. (1994) with minor modification (Gulcin et al., 2004). This method, Fe^{2+} capacity of 2,6-quinolinediol was recorded at 562 nm. 0.6 mM FeCl_2 were added 2,6-quinolinediol 10 and 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentrations in methanol. 5 mM of ferrozine solution were added this mixed. At 25 °C for 10 min, the solution was mixed and incubated. Finally; absorbance values were measured spectrophotometrically at 562 nm (Gulcin, 2010).

Cupric Ions (Cu^{2+}) Reducing-CUPRAC Assay

Cupric ions (Cu^{2+}) reducing ability was used as a second reducing method for 2,6-quinolinediol. Cu^{2+} reducing capability was done according to the method described by Apak et al. (2004) with slight modification (Gulcin et al., 2011). Cupric ions reducing ability was used as a second reducing method for 2,6-quinolinediol. For this purpose, 0.01 M, 0.5 mL of CuCl_2 solution, 0.5 mL, 7.5×10^{-3} M neocuproine solution and 1 M, 0.5 mL of NH_4Ac buffer solution were put in to experimental environment, which contains 2,6-quinolinediol at 10 and 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentrations. Finally, the volume was completed to 4 mL with pure water. Absorbance of samples was recorded at 450 nm after 35 min (Gulcin et al., 2010).

Fe^{3+} Reducing Power Assay

For this method, 10 and 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentrations of 2,6-quinolinediol in 1.5 mL of pure water were added with 2.5 mL of 0.2 M, pH

6.6 phosphate buffer and 2.5 mL of potassium ferricyanide(III) (1%). This mixture incubated at 50°C, 20 min. Then, in test tube, 2.5 mL of TCA was added. 1 mL of FeCl_3 (0.1%) was added to this mixture and the absorbance values were measured at 700 nm (Topal et al., 2016).

Superoxide Anion Radical Scavenging Activity

Superoxide radicals ($\text{O}_2^{\cdot-}$) scavenging activity of 2,6-quinolinediol was performed in accordance with the method of Zhishen et al. (1999) with slightly modification (Gulcin et al., 2005). 20 W of fluorescent lamp was stimulated in this experiment. All of this assay was prepared in 0.05 M, pH 7.8 phosphate buffer. This test medium was applied using a 20 W fluorescent lamp. To the buffer solution containing 2,6-quinolinediol was added at certain concentrations from methionine, NBT and riboflavin. The test tubes were incubated for 45 minutes at 25°C in 20 W light environment. The absorbances were measured at 560 nm (Aksu et al., 2015).

DPPH Scavenging Activity

This radical removal method was performed according to Gulcin et al. (2010). Briefly, fresh solution of DPPH \cdot (0.1 mM) was prepared in ethanol, and 0.5 mL of this solution was added to 1.5 mL of 2,6-quinolinediol solution in ethanol at different concentrations (10-20 $\mu\text{g mL}^{-1}$). These solutions were mixed vigorously and incubated in dark for 30 min. Then, the absorbance value was recorded at 517 nm in a spectrophotometer (Gulcin, 2005; Gulcin et al., 2005).

ABTS $^{+\cdot}$ Scavenging Activity

ABTS $^{+\cdot}$ scavenging activity of 2,6-quinolinediol was done using the spectrophotometric method of Re et al. (1999). The ABTS $^{+\cdot}$ was acquired by reacting 7 mM solution of ABTS with 2.45 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, stored in the dark at room temperature for 6 h. The

ABTS radical cation solution was diluted with ethanol to an absorbance of 0.750 ± 0.05 at 734 nm. Then, 1 mL of ABTS^{•+} solution was added to 3 mL of 2,6-quinolinediol in ethanol at different concentrations ($10\text{--}20 \mu\text{g mL}^{-1}$). The extent of decolorization is calculated as percentage reduction of absorbance (Gulcin et al., 2010).

DMPD^{•+} Scavenging Activity

DMPD radical scavenging ability of 2,6-quinolinediol was done according to the method described by Fogliano et al. (1999). 0.1 M DMPD was prepared in acetate buffer (0.1 M, 200 mL and pH 5.3). DMPD radical was obtained. 0.05 M FeCl₃ solution was added to this radical. The sample was added to the mixture from different concentrations of the solution. The final volume was added up to 500 μL of pure water. After a 10 minute wait, the absorbances were evaluated at 505 nm (Gulcin et al., 2012).

Bipyridyl Chelating Activity

Fe²⁺ chelating activity was performed according to the method determined by Re et al. (Re et al., 1999). For this purpose, the test tubes were transferred 0.125 mL of FeSO₄ solution (2 mM). This solution was added 2,6-quinolinediol or standard solutions (10 and $20 \mu\text{g mL}^{-1}$). Then 0.5 mL of Tris-HCl buffer (pH: 7.4) was added and in the dark incubated in for half-hour. Later, 0.5 mL of a 0.2% bipyridyl solution dissolved in HCl (0.2 M) was added. The absorbance of the sample containing 1.25 mL of ethanol and 0.625 mL of pure water was measured at 522 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

The reduction capacity of the 2,6-quinolinediol can be calculated by direct reduction of Fe⁺³ to Fe⁺² (Gulcin et al., 2010). In this bioanalytical method used in antioxidant studies, the yellow color of the prepared solution turns into different green tones due to the

reduction activities of the antioxidants in the environment (Çakmakçı et al., 2015). The 2,6-quinolinediol reduction capacity used in the study increases in direct proportion with increasing concentration. The reduction potential of 2,6-quinolinediol was determined by measuring the absorbance of the solutions at different concentrations (10 and $20 \mu\text{g mL}^{-1}$) at 700 nm. The capacity of reducing 2,6-quinolinediol ferric ions (Fe³⁺) to ferrous ions (Fe²⁺) was plotted (Table 1). For each standard antioxidant and 2,6-quinolinediol, the absorbance values corresponding to $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ were compared. Comparison of the reduction forces of ferric ions (Fe³⁺) with 2,6-quinolinediol and standard antioxidants at this concentration: BHA (2.433) > 2,6-Quinolinediol (1.432) > BHT (1.364) > Trolox (1.328) > α -Tocopherol (0.876) was determined to be. In addition, the high absorbance values shown in Table 1 indicate the high reduction capacity. The results proved that 2,6-quinolinediol had marked Fe³⁺ reducing ability.

Reduction capacity of 2,6-quinolinediol cupric ions (Cu²⁺) was determined by measuring the absorbance at 450 nm of solutions of different concentrations (10 and $20 \mu\text{g mL}^{-1}$). The reduction capacity of 2,6-quinolinediol cupric ions (Cu²⁺) was found to increase in direct proportion to concentration. After the graph of reduction of 2,6-quinolinediol solutions and cupric ions (Cu²⁺) of standard antioxidants the absorbance values corresponding to $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ for each standard antioxidant and 2,6-quinolinediol were compared (Table 1). The results of 2,6-quinolinediol and standard antioxidants ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$), respectively. BHA (1.993) > 2,6-Quinolinediol (1.633) > BHT (1.626) > Trolox (0.456) > α -Tocopherol (0.374).

Table 1. Determining the reducing power of 2,6-Quinolinediol

Antioxidants	Fe ³⁺ -Fe ²⁺ reducing ^a		Cu ²⁺ -Cu ⁺ reducing ^a		Fe ³⁺ -TPTZ reducing ^a	
	Absorbans (20 µg mL ⁻¹)	R ²	Absorbans (20 µg mL ⁻¹)	R ²	Absorbans (20 µg mL ⁻¹)	R ²
BHA	2.433	0.998	1.993	0.991	2.209	0.842
BHT	1.364	0.980	1.626	0.999	1.483	0.781
α-Tocopherol	0.876	0.998	0.374	0.996	1.779	0.925
Trolox	1.328	0.989	0.456	0.999	2.092	0.887
2,6-Quinolinediol	1.432	0.948	1.633	0.979	1.645	0.845

^a expressed as absorbance values.

The FRAP method is an electron-free method that shows antioxidant activity. In this method, ferric ions (Fe³⁺) are reduced to ferrous ions (Fe²⁺). The resulting ferrous (Fe²⁺) ions form a blue complex with TPTZ. This blue colored complex shows maximum absorbance at 593 nm. According to the 2,6-quinolinediol FRAP method; the capacity to reduce ferric ions (Fe³⁺) to ferrous ions (Fe²⁺) was found to increase in direct proportion to the concentration (Table 1). In addition, comparison of reducing activity according to FRAP method with standard antioxidants of 2,6-quinolinediol was performed: BHA (2.209) > Trolox (2.092) > α-Tocopherol (1.779) > 2,6-Quinolinediol (1.645) > BHT (1.483).

DPPH free radical removal activity of 2,6-quinolinediol solutions increases in direct proportion to the concentration (Table 2). The 2,6-quinolinediol and the standard antioxidant molecules used exhibited DPPH free radical removal activity, respectively. Trolox > BHA > α-tocopherol > BHT > 2,6-quinolinediol. IC₅₀ values were found as 57.75 µg mL⁻¹ for 2,6-quinolinediol, 5.33 µg mL⁻¹ for trolox, 9.36 µg mL⁻¹ for α-tocopherol, 31.45 µg mL⁻¹ for BHT and 8.45 µg mL⁻¹ for BHA. A high DPPH-removal activity indicates a low IC₅₀.

ABTS^{•+} removal activity, such as DPPH free radical removal activity, is also frequently used in the radical removal activities of aqueous mixtures, beverages, extracts or pure substances (Miller, 1996; Gulcin et al., 2007b). For this purpose, ABTS^{•+} must be created from ABTS.

After plating the 2,6-quinolinediol ABTS^{•+} radical removal activity for standards and 2,6-quinolinediol were calculated IC₅₀ values (Table 2). ABTS^{•+} removal activities of 2,6-quinolinediol and used standard antioxidant molecules were observed as: BHA > BHT > 2,6-quinolinediol > α-tocopherol > trolox. The IC₅₀ value for 2,6-quinolinediol in this analysis was 3.39 µg mL⁻¹. The concentration of ABTS^{•+} appears to be significantly reduced due to the cleavage ability at different concentrations of 2,6-quinolinediol. Moreover, IC₅₀ values for BHT, BHA, α-tocopherol and trolox were found to be 3.36 µg mL⁻¹, 2.59 µg mL⁻¹, 4.44 µg mL⁻¹ and 7.07 µg mL⁻¹, respectively.

If the principle of DMPD^{•+} operation is used at acidic pH and appropriate oxidant solution, DMPD may form a stable and colored radical cation. DMPD^{•+} indicates the maximum absorbance value at 505 nm (Garibov et al., 2016). The DMPD^{•+} method provides a very constant end point according to the ABTS^{•+} scavenging method. The main disadvantage of DMPD^{•+} was reported to be significantly reduced in terms of sensitivity and renewability if standard antioxidants such as α-tocopherol or BHT were used. Therefore, these compounds are not suitable for use in the DMPD^{•+} sweep assay. (Gulcin, 2012; Halliwell, 1997; Göçer and Gulcin, 2011).

In DMPD^{•+} scavenging assay of 2,6-quinolinediol was as effective as in other methods. IC₅₀ value for 2,6-quinolinediol was found as 15.50 µg mL⁻¹. This value was found as

15.40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for BHA, and 10.04 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for trolox (Table 2). BHT and α -tocopherol didn't show activity in this assay (Köksal et al., 2009, Gulcin et al., 2012). There was a significant

decrease in DMPD^{++} concentration owing to the scavenging ability of 2,6-quinolinediol concentrations.

Table 2. Determination of IC_{50} ($\mu\text{g mL}^{-1}$) of 2,6-Quinolinediol and standard radical scavenging activities

Antioxidants	Bipyridyl Fe^{2+} chelating	DPPH· scavenging	ABTS ⁺⁺ scavenging	DMPD ⁺⁺ scavenging	$\text{O}_2^{\cdot-}$ scavenging
BHA	36.47	08.45	02.59	15.40	14.74
BHT	05.25	31.45	32.36	-*	43.31
α -Tocopherol	25.67	09.36	04.44	-*	28.88
Trolox	63.00	05.33	07.07	10.04	40.76
2,6-Quinolinediol	04.10	57.75	03.39	16.50	08.06

*: BHT or α -Tocopherol didn't show activity in this assay.

In this context, 2,6-quinolinediol was also effective in the bipyridyl chelating method (Table 2). EDTA is used as a metal chelator. Accordingly, the IC_{50} values are calculated and listed as follows: EDTA (2.78 $\mu\text{g mL}^{-1}$) < 2,6-quinolinediol (4.10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) < BHT (5.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$) < α -Tocopherol (25.67 $\mu\text{g mL}^{-1}$) < BHA (36.47 $\mu\text{g mL}^{-1}$) < Trolox (63.00 $\mu\text{g mL}^{-1}$). According to the results, it was observed that the bipyridyl metal chelating effect of 2,6-quinolinediol was higher than the standard antioxidants.

The 2,6-quinolinediol $\text{O}_2^{\cdot-}$ removal activity was based on the riboflavin / methionine / light method (Gulcin et al., 2004c). The 2,6-quinolinediol and standard antioxidant molecules used for superoxide anion radical removal activities were found to be 2,6-quinolinediol > BHA > α -tocopherol > trolox > BHT, respectively. When we seem $\text{O}_2^{\cdot-}$ radical scavenging activity results, it was determined that $\text{O}_2^{\cdot-}$ cleaning activity of 2,6-quinolinediol was higher than standard compounds. As shown in Table 2, the IC_{50} value of 2,6-quinolinediol was 8.06 $\mu\text{g mL}^{-1}$. According to these results, the IC_{50} values of antioxidants, which are preferred as synthetic antioxidants, are much higher than the substances in our study. In comparison with a natural antioxidant α -tocopherol, its IC_{50} value

was 28.88 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and the 2,6-quinolinediol was found to be 8.06 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A substance must be effective at low concentration to be an antioxidant. 2,6-quinolinediol was manifest by the results obtained in this regard.

CONCLUSION

When the results were evaluated, in the 8 different antioxidant methods, 2,6 quinolindiol showed antioxidant effect which was more effective or closer than the standard antioxidants. The positive results of both reductions and reduction capacities showed that 2,6-quinolindiol compound could be preferred as antioxidant. In this case, it is thought that our material may shed light on the works in the field.

REFERENCES

- Aksu K, Topal F, Gulcin I, Tümer F, Göksu S, 2015. Acetylcholinesterase inhibitory and antioxidant activities of novel symmetric sulfamides derived from phenethylamines. *Archiv der Pharmazie*, 348 (6): 446-455.
- Alho H, Leinonen J, 1999. Total antioxidant activity measured by chemiluminescence methods. *Methods in Enzymology*, 299, 3-15.

- Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, 2004. A novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols, vitamin C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: The CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52:7970-7981.
- Bursal E, Köksal E, Gulcin I, Bilsel G, Gören AC, 2013. Antioxidant activity and polyphenol content of cherry stem (*Cerasus avium* L.) determined by LC-MS/MS. *Food Research International*, 51(1): 66-74.
- Çakmakçı S, Topdaş EF, Kalın P, Han H, Şekerci P, Polat Kose L, Gulcin I, 2015. Antioxidant capacity and functionality of oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) flour and crust in a new kind of fruity ice cream. *International Journal of Food Science Technology*, 50 (2):472-481.
- Davies KJ, 1995. Oxidative stress: the paradox of aerobic life. *Biochemical Society Symposium*, 61, 1-31.
- Dinis TCP, Madeira VMC, Almeida LM, 1994. Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers. *Arch Biochem Biophys*, 315:161-169.
- Eberhardt MV, Lee CY, Liu RH, 2000. Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 405(6689): 903-904.
- Fessenden RJ, Fessenden JS, Logue MW, 2001. *Organic Chemistry*, 6th edition, pp. 808. Güneş Kitabevi, Ankara-Turkey.
- 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(3):1035-1040.
- Garibov E., Taslimi P, Sujayev A, Bingöl Z, Çetinkaya S, Gulcin I, Beydemir S, Farzaliyev V, Alwasel SH, Supuran CT, 2016. Synthesis of 4,5-disubstituted-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines and investigation of their acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, carbonic anhydrase I/II inhibitory and antioxidant activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(S3): 1-9.
- Göçer H, Gulcin I, 2011. Caffeic acid phenethyl ester (CAPE): Correlation of structure and antioxidant properties. *International Journal of Food Science Nutrition*, 62(8):821-825.
- Gulcin I, 2005. The antioxidant and radical scavenging activities of black pepper (*Piper nigrum*) seeds. *International Journal of Food Science Nutrition*, 56(7):491-499.
- Gulcin I, 2007. Comparison of *in vitro* antioxidant and antiradical activities of L-tyrosine and L-Dopa. *Amino Acids*, 32(3): 431-438.
- Gulcin I, 2010. Antioxidant properties of resveratrol: A structure-activity insight. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(1): 210-218.
- Gulcin I, 2012. Antioxidant activity of food constituents-An overview. *Archives of Toxicology*, 86(3):345-391.
- Gulcin I, Beydemir S, Sat İG, Kuvrevioglu Öİ, 2005. Evaluation of antioxidant activity of cornelian cherry (*Cornus mas* L.). *Acta Aliment Hung*. 34(2):193-202.
- Gulcin I, Beydemir S, Topal F, Gagua N, Bakuridze A, Bayram R, Gepdiremen A, 2012. Apoptotic, antioxidant and antiradical effects of majdine and isomajdine from *Vinca herbacea* Waldst. and kit. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 27(4):587-594.
- Gulcin I, Elias R, Gepdiremen A, Boyer L, Köksal E, 2007b. A comparative study on the antioxidant activity of fringe tree (*Chionanthus virginicus* L.) extracts. *African Journal of Biotechnology*, 6(4): 410-418.

- Gulcin I, Elias R, Gepdiremen A, Chea A, Topal F, 2010. Antioxidant activity of bisbenzylisoquinoline alkaloids from *Stephania rotunda*: Cepharanthine and fangchinoline. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 25(1):44-53.
- Gulcin I, Mshvildadze V, Gepdiremen A, Elias R, 2004c. Antioxidant activity of saponins isolated from ivy: α -Hederin, hederasaponin-C, hederacolchiside-E and hederacolchiside F. *Planta Medica*, 70(6): 561-563.
- Gulcin I, Şat İG, Beydemir Ş, Elmastaş M, Küfrevioğlu Öİ, 2004. Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). *Food Chemistry*, 87:393-400.
- Gulcin I, Topal F, Çakmakçı R, Gören AC, Bilsel M, Erdoğan U, 2011. Pomological features, nutritional quality, polyphenol content analysis and antioxidant properties of domesticated and three wild ecotype forms of raspberries (*Rubus idaeus* L.). *Journal of Food Science*, 76:C585-C593.
- Halliwell B, 1997. Antioxidants in human health and disease. *Annual Review of Nutrition*, 16: 33-50.
- Hart H, Craine LE, Hart, DJ, Hadad CM, 2011. *Organic Chemistry*, 12th edition, pp.393-394, Palme Publishing, Ankara-Turkey.
- Hudson JF, 1990. *Food antioxidants*. Elsevier Applied Food Science, London.
- Köksal E, Gulcin I, Öztürk Sarıkaya SB, Bursal E. 2009. On the in vitro antioxidant activity of silymarine. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 24(2):395-405.
- Miller DD, 1996. Minerals. In "Food Chemistry", O.R. Fennema (Ed), pp: 617-649. Marcel Dekker, New York.
- Öztaşkın N, Çetinkaya Y, Taslimi P, Göksu S, Gulcin I, 2015. Antioxidant and acetylcholinesterase inhibition properties of novel bromophenol derivatives. *Bioorganic Chemistry*, 60: 49-57.
- Ökten S, Eyigün D, Çakmak O, 2015. Synthesis of Brominated Quinolines. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 33, 8-15.
- 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(9-10):1231-1237.
- Sherwin ER, 1990. In: Branen, A.L., Davidson, P.M., Salminen, S., (eds) *Food additives*, Marvel Dekker Incorporated, 139-193, New York.
- Taslimi P, Gulcin I, 2018. Antioxidant and anticholinergic properties of olivetol. *Journal of Food Biochemistry*, 42(3), e12516.
- Topal F, Topal M, Gocer H, Kalin P, Kocyigit UM, Gulcin I, Alwasel SH, 2016. Antioxidant activity of taxifolin: an activity-structure relationship, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(4): 674-683.
- Topal M, 2018. Determination of antioxidant and antiradical properties of *Picea orientalis* cone. *Anadolu Journal of Agricultural Sciences*, 33: 232-236.
- Wichi HP, 1988. Enhanced tumour development by butylated hydroxyanisole (BHA) from the perspective of effect on forestomach and oesophageal squamous epithelium. *Food and Chemical Toxicology*, 26: 717-723.
- 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.

Antihipertansif İlaç Atenolole Seçici Potansiyometrik Mikrosensör

Murat YOLCU^{1*}, Nihal YARDIM ÇELİK¹

ÖZET: Bu çalışmada antihipertansif bir ilaç etken madde olan atenolol için tümüyle katı-hal tipi potansiyometrik PVC membran seçici mikrosensör geliştirildi. Sensörün membran yapısı içerisinde iyonofor madde olarak atenolol-tetrafenilborat iyon çifti kullanıldı. Ağırlıkça % 62 dioktil sebekat, % 30 polivinil klorür ve % 8 iyon-çiftinden oluşan membran bileşimine sahip atenolol-seçici sensörün en iyi performansı sergilediği belirlendi. Geniş doğrusal çalışma aralığında (5×10^{-5} - 1×10^{-2} mol L⁻¹), sensörün eğim değeri 36.6 ± 2.6 mV ($R^2=0.996$), tayin limiti 1.26×10^{-5} mol L⁻¹, pH çalışma aralığı 3-8, cevap zamanı 10-12 s ve kullanım ömrü yaklaşık 6 hafta olarak belirlendi. Hazırlanan mikrosensör kullanılarak farmasötik ilaç numunesinin içerdiği atenolol miktarı başarıyla tayin edildi. Elde edilen sonuçların % 95 güven seviyesinde UV metodu ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Antihipertansif, atenolol, potansiyometrik sensör, spektroskopi

Antihypertensive Drug Atenolol Selective Potentiometric Microsensor

ABSTRACT: In this study, all solid-state type potentiometric PVC membrane selective microsensor was developed for atenolol which is an antihypertensive drug active substance. Atenolol-tetraphenylborate ion-pair was used as an ionophore in the structure of the sensor membrane. It was determined that the sensor membrane at the ratio of 62% dioctyl sebacate, 30% polyvinyl chloride and 4% ion-pair performed the best potentiometric performance. In a wide concentration range (5×10^{-5} - 1×10^{-2} mol L⁻¹), the slope, detection limit, pH range, response time, and life-time of the sensor were determined as 36.6 ± 2.6 mV ($R^2=0.996$), 1.26×10^{-5} mol L⁻¹, pH:3-8, 10-12 s, and ~6 weeks, respectively. The prepared microsensor was successfully utilized for the determination of atenolol in pharmaceutical drug sample. It was observed that the obtained results were in agreement with the results obtained by the UV method at 95% confidence level.

Keywords: Antihypertensive, atenolol, potentiometric sensor, spectroscopy

¹ Murat YOLCU (Orcid ID: 0000-0003-3477-3792), Nihal YARDIM ÇELİK (Orcid ID: 0000-0002-0779-4902), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye

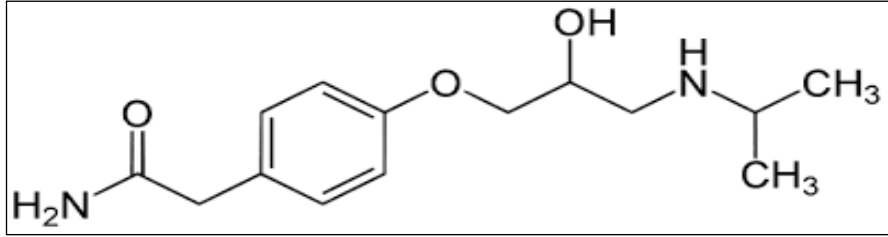
*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Murat YOLCU, e-mail: tmuratyolcu@yahoo.com

GİRİŞ

Genel olarak kalp ve dolaşım sistemi hastalıklarını inceleyen kardiyoloji biliminin ilgilendiği hipertansiyon günümüzde en önemli sağlık problemleri arasında yer almaktadır. Yüksek tansiyon olarak da bilinen hipertansiyon özellikle orta yaş ve üzeri insanların sağlığını etkileyen önemli bir rahatsızlıktır. Kalp hastalıkları, felç, görme kaybı, bacak ve boyun damarlarında tıkanma ve böbrek yetmezliği gibi rahatsızlıklar hipertansiyon sonucu ortaya çıkabilmektedir. Hipertansiyon medikal olarak ya da yaşam tarzı değişiklikleri ile tedavi edilebilmektedir. Antihipertansif olarak tanımlanan ilaçlar hipertansiyon tedavisinde kullanılmaktadır. Diüretik genel sınıfı içerisinde yer alan, β -bloker grubu ilaçlar hipertansiyon, angina pectoris ve aritmi gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçlardır (Shanks, 1984). 4-[2'-Hydroxy-3'-(isopropilamino)propoksi] fenilasetamid olarak adlandırılan atenolol (Şekil 1) bir β 1-blokör ilaç etken maddedir. Atenolol antihipertansif özelliği yanında, migren de dahil olmak üzere, kalp krizi, ritim bozuklukları, göğüs ağrıları, dolaşım ve vasküler daralma nedeniyle ortaya çıkan bozuklukları tedavi etmek için de kullanılmaktadır (Wadworth ve ark., 1991). Atenololün klinik önemi nedeniyle; ticari ve klinik örneklerde tayin edilmesinde basit ve hassas bir yöntemin ortaya konması önem taşımaktadır. Atenolol tayini için çok sayıda analitik yöntem geliştirilmiştir. Bu metotlardan yaygın olanları spektrofotometri (Al-Ghannam, 2006), yüksek performans sıvı kromatografisi (Chiap ve ark., 1999), gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (Caban ve ark., 2011), yüksek performans ince tabaka kromatografisi (Argekar ve Powar, 2000), katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisi-tandem

kütle spektrometrisi (Lee ve ark., 2007), moleküler baskılı polimer ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (Gros ve ark., 2008) akış-enjeksiyonlu kimyasal-lüminesans (Al-Arfaj ve ark., 2009), oda sıcaklığı fosforesans (Castillo ve ark., 2007), elektrokimyasal tanıma (Wang ve ark., 2011) ve kapiler elektroforez (Arias ve ark., 2001) metotlarıdır. Bununla birlikte, düşük hassasiyet, yüksek maliyet, fizibilite eksikliği, bazı çalışma koşullarında düşük kararlılık ve karmaşık numune hazırlama aşamaları gibi dezavantajlar nedeniyle rapor edilen tekniklerin çoğu yetersiz kalmaktadır. Potansiyometrik iyon seçici elektrotların kullanımı, bu amaç için en ümit verici yöntemlerden biri olarak ortaya çıkmıştır. İyon seçici elektrotlar, basit enstrümantasyon ve düşük maliyetli malzemelerin kullanımı, geniş çalışma aralığı, pratik ölçüm aşaması ve farklı uygulama alanlarındaki çeşitli analitlerin hızlı tespiti gibi mükemmel avantajlar sunmaktadır (Buhlmann ve ark., 1998; Tang ve ark., 2018). Literatürde farklı tiplerde hazırlanmış atenolol-seçici potansiyometrik sensörlere rastlamak mümkündür. Bu sensörler PVC-membran tipi atenolol-seçici sensörler olup yaygın olarak atenolol-fosfotungustat (Hassan ve ark., 2003; Nassory ve ark., 2007) ve atenolol-tetrakis(p-klorofenil)borat (Shamsipur ve ark., 2005) iyon çiftleri kullanılarak hazırlanmaktadır.

Bu çalışmada, antihipertansif ilaç etken maddelerden biri olan atenolol (AT)'ün tetrafenilborat (TFB) ile iyon çiftinin sentezlenmesi, bu iyon çiftinin iyonofor madde olarak kullanımı ile bütünüyle katı-hal PVC-membran tipi atenolol-seçici mikrosensör geliştirilmesi, potansiyometrik performans özelliklerinin ayrıntılı olarak araştırılması ve analitik uygulamalarda test edilmesi amaçlandı.



Şekil 1. Atenolol'ün yapısı (4-[2'-hydroxy-3'-(izopropilamino)propoksi]fenilasetamid)

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Atenolol (AT), tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiller (o-NFOE), Dioktilsebekat (DOS), sodyumtetrafenilborat (NaTFB) ve grafit, asetonitril ve dimetilsülfoksit (DMSO) SigmaAldrich (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından, çalışmada kullanılan diğer tuzlar ve çözücüler Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

Cihazlar

Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı araştırma laboratuvarımızda geliştirilen ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. Tartım işlemlerinde, Shimadzu (Model AUX220) analitik terazi kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka deiyonize su (18.6 MΩ) cihazı kullanılarak temin edildi. Elementel analiz ölçümleri için Costech ECS 4010 model elementel analiz cihazı kullanıldı. UV-Spektroskopi ölçümlerinde Thermo Scientific Evluation Array model UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Atenolol-Tetrafenilborat (AT-TFB) İyon Çifti Sentezi

1×10^{-2} mol L⁻¹ atenolol ve HCl içeren çözeltinin 20 mL'si üzerine 1×10^{-2} mol L⁻¹

tetrafenilborat çözeltisinin 25 mL'si yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan beyaz renkteki çökelek (AT-TFB) süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla yıkandıktan sonra oda koşullarında karanlıkta kurumaya bırakıldı (Nassory ve ark., 2007; Çoldur ve ark., 2015).

AT-Seçici Mikrosensörün Hazırlanması Ve Ölçüm Metodu

Mikrosensörlerin hazırlanmasında genel olarak iki aşamalı prosedür uygulanmıştır (Isildak ve ark., 2004). Katı kontak aşamasında; ağırlıkça % 50 grafit, % 25 epoksi ve % 25 sertleştirici THF içerisinde yaklaşık 20 dakika karıştırıldı, uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0.5 mm çap, 0.2 mm uzunlukta ve geri kalan kısmı 5 cm izole kablodan oluşan) bu karışıma 4-5 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 24 saat kurumaya bırakıldı. Membran aşamasında; ağırlıkça % 4-8 AT-TFB, % 62-66 NFOE veya DOS, % 30 PVC'nin THF'de çözülmesiyle oluşturulan kokteyle ilk aşamada hazırlanan katı kontak yüzeyleri 4-5 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve hazırlanan sensörler oda şartlarında 12 saat kurumaya bırakıldı. Sensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal çalışma aralığı, cevap zamanı, tayin limiti, seçicilik ve kullanım ömrü v.b.) IUPAC önerilerine göre incelendi (Buck ve Lindner, 1994). Ölçümler çoğunlukla 1×10^{-7} - 1×10^{-2} mol L⁻¹ derişim aralığındaki 5 mL'lik standart AT çözeltilerinde gerçekleştirildi. Standart AT çözeltileri deiyonize su/DMSO (%10 luk) çözücü karışımı içerisinde hazırlandı ve istenilen derişimlere deiyonize su ile seyreltildi. Potansiyel ölçümünden önce sensörler 1×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki standart

AT çözeltisi içerisinde 6 saat şartlandırıldı. Potansiyometrik ölçüm hücresi şematik olarak aşağıda verilmiştir.

Cu | katı-kontakt | AT-seçici membran | test çözeltisi || referans elektrot (Ag/AgCl)

BULGULAR VE TARTIŞMA

AT-TFB İyon Çiftinin Elementel Analizi

AT-TPB iyon çifti içerisinde atenolol ile tetrafenilboratın hangi oranlarda birleştiğinin belirlenmesi amacıyla C, N ve H elementlerinin elementel analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre; % C=77.92 (teorik: 77.81), % H=7.43 (teorik: 7.39) ve % N=4.82 (teorik: 4.78) olarak belirlenmiştir. Buna göre iyon çiftinde

atenolol ile tetrafenilboratın 1:1 oranında birleştiği tespit edilmiştir.

Optimum Membran Bileşimi

Membran bileşimi içeriğindeki türler ve miktarlarının sensör performansını etkilemesi nedeniyle iyon seçici sensörler için ideal oranların belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle farklı membran bileşimlerine sahip çok sayıda sensör hazırlanarak potansiyometrik performans özellikleri test edildi ve en iyi performansı sergileyen sensör belirlendi. Hazırlanan sensörler için membran bileşimleri ve elde edilen bazı potansiyometrik performans özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. AT-seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Sensör	Membran Bileşimi (% Kütlece)				Potansiyometrik Davranış			
	AT-TFB	PVC	NFOE	DOS	Eğim (mV)	Doğrusal aralık (mol L ⁻¹)	Tayin limiti (mol L ⁻¹)	Cevap zamanı (s)
AT-I	4	30	66	-	25.5±3.2	1x10 ⁻² -1x10 ⁻⁴	7.22x10 ⁻⁵	10-12
AT-II	8	30	62	-	24.0±2.4	1x10 ⁻² -1x10 ⁻⁴	7.58 x10 ⁻⁵	10-12
AT-III	4	30	-	66	33.2±3.1	1x10 ⁻² -3.7x10 ⁻⁵	3.43 x10 ⁻⁵	10-12
AT-IV	8	30	-	62	36.6±2.6	1x10 ⁻² -2.5x10 ⁻⁵	1.26 x10 ⁻⁵	10-12

Çizelge 1 incelendiğinde; özellikle eğim ve tayin limiti açısından AT-IV olarak tanımlanan sensörün en iyi performansı sergilediği görülmektedir. Çalışmanın devamında AT-IV adlı sensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda özetlenmiştir. Şekil 2’de 1x10⁻⁷-1x10⁻² mol L⁻¹ derişim aralığındaki standart atenolol çözeltilerine sırasıyla daldırılan AT-seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait grafik birlikte görülmektedir (membran bileşimlerine ait grafik metnin sonuna eklenmiştir).

Grafikler incelendiğinde; sensörün geniş bir derişim aralığında (~1x10⁻⁵-1x10⁻² mol L⁻¹) doğrusal davrandığı, çok düşük AT derişimlerine (~1x10⁻⁷ mol L⁻¹) cevap sergilediği ve kısa cevap zamanına (10-12 s) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı IUPAC’a göre (Buck ve

Lindner, 1994) 1.26x10⁻⁵ mol L⁻¹ ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi 36.6±2.6 mV olarak hesaplanmıştır.

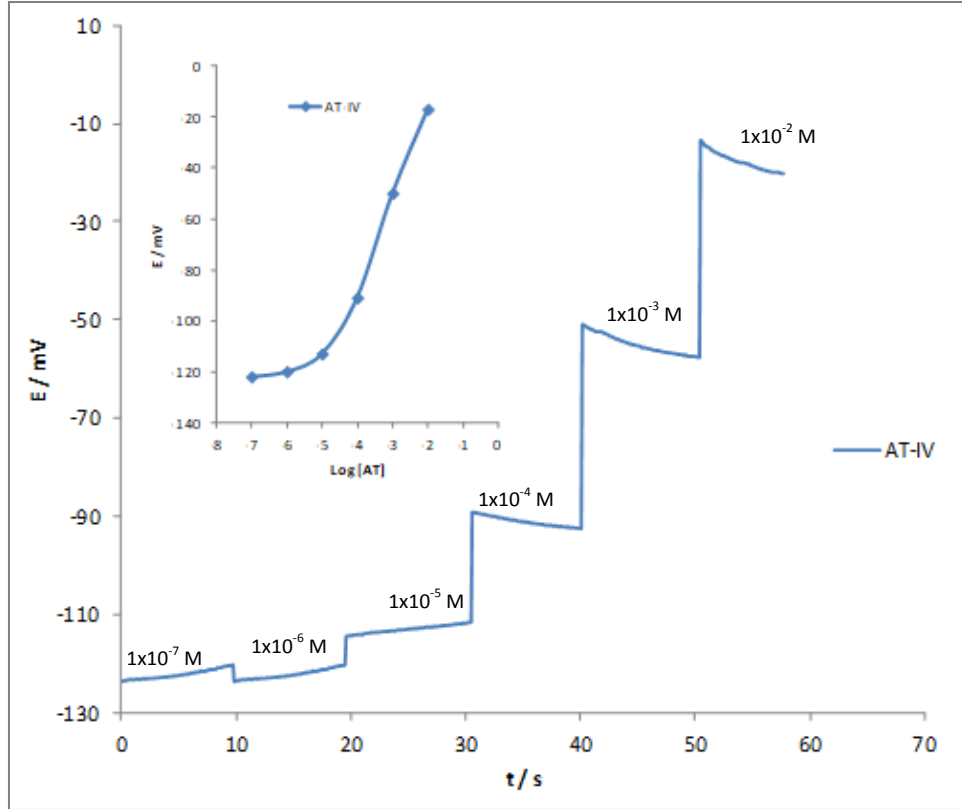
Şekil 3’de standart AT ara çözeltilerine sırasıyla daldırılan AT-seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon grafiği de Şekil 4’te görülmektedir. Kalibrasyon grafiğinden geliştirilen AT-seçici sensörün çok sayıda ara çözeltilere karşı da oldukça doğrusal davrandığı (R²=0.996) söylenebilir.

Tekrarlanabilirlik ve Kullanım Ömrü Çalışmaları

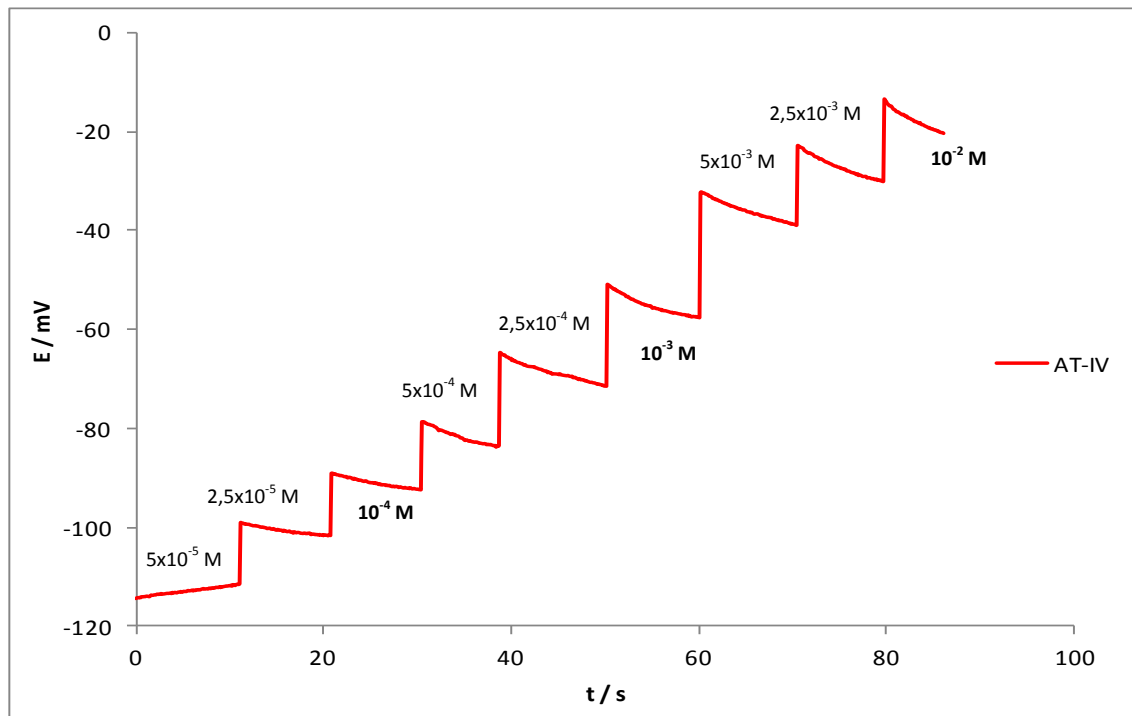
Geliştirilen sensörün tekrarlanabilirliğini incelemek amacıyla; AT-seçici sensör 10⁻² ve 10⁻³ mol L⁻¹ derişimlerindeki standart AT çözeltilerine sırasıyla 10 kez daldırılmış ve tekrarlanan potansiyometrik ölçümler alınmıştır

(Şekil 5). AT-seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik ölçümleri için potansiyel değerleri, ortalama ve standart sapmaları ile birlikte Çizelge 2'de

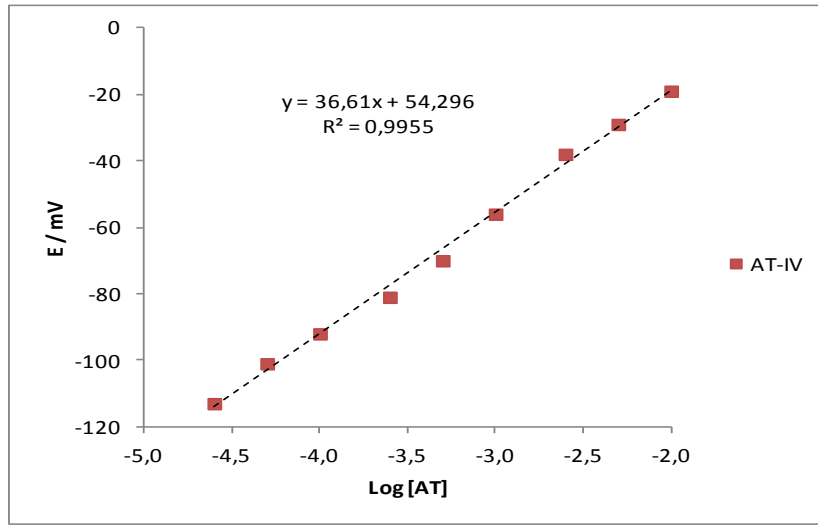
verilmiştir. Sensörün sergilediği davranışın özellikle derişik çözelti için daha tekrarlanabilir olduğu söylenebilir.



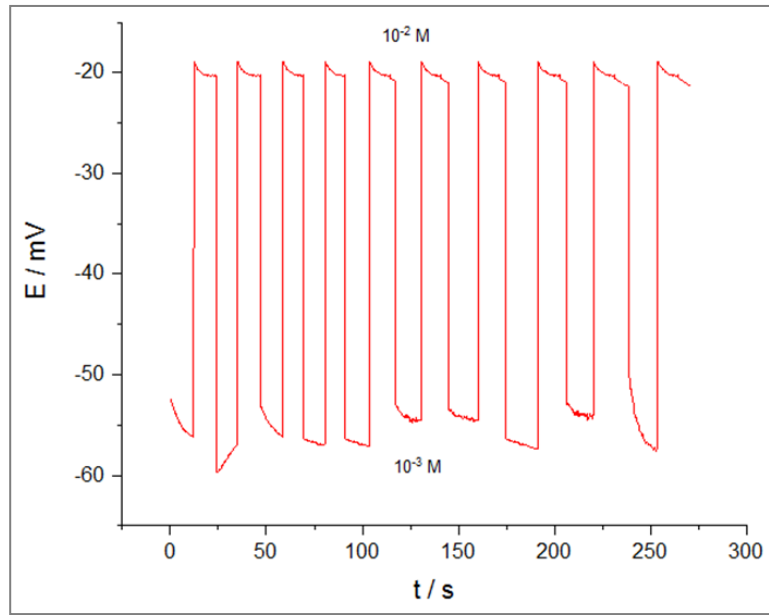
Şekil 2. AT-seçici sensöre ait potansiyel-zaman ve kalibrasyon grafikleri



Şekil 3. AT-seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği (ara çözeltiler için)



Şekil 4. AT-seçici sensör ile ara çözeltiler için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 5. AT-seçici sensörün tekrarlanabilirliği için potansiyel-zaman grafiği

Çizelge 2. AT-seçici sensörün tekrarlanabilirliğine ait ortalama potansiyel değerleri

Derişim (mol L ⁻¹)	Tekrarlanan Potansiyometrik Ölçümler (mV)										$\bar{X} \pm s$ *
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10 ⁻²	-20.2	-20.0	-20.3	-20.3	-20.6	-20.5	-20.6	-20.7	-20.8	-20.9	-20.5±0.3
10 ⁻³	-55.8	-57.6	-55.7	-56.9	-56.7	-54.7	-54.5	-57.0	-53.8	-56.9	-56.0±1.3

*n=10 ortalama değer standart sapması ile birlikte verilmiştir.

Geliştirilen AT-seçici sensörün kullanım ömrünü belirlemek amacıyla; yaklaşık 60 gün boyunca belirli periyotlarda tekrar ölçümleri

alınmış ve bu ölçümlerden hesaplanan eğim değerleri grafiksel olarak Şekil 6'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde yaklaşık olarak 6 hafta

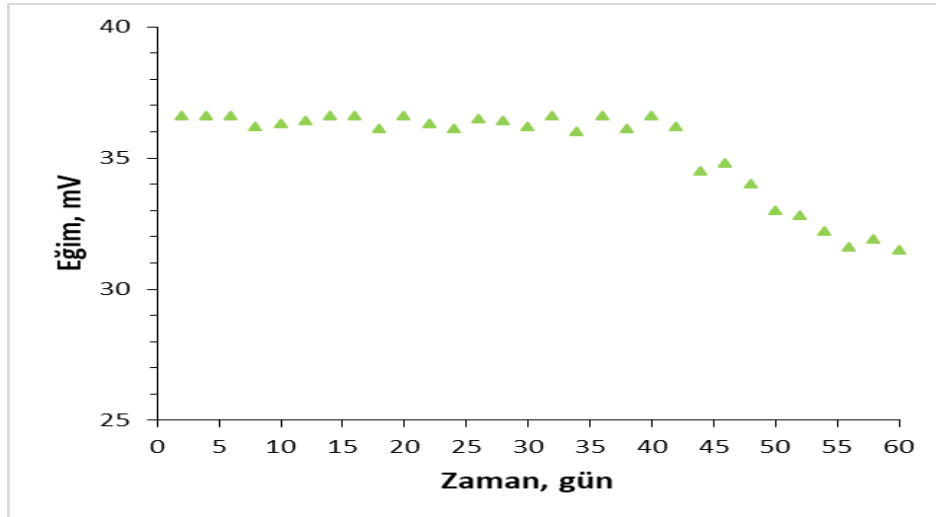
boyunca eğim değerinde önemli bir değişim olmaksızın sensörün kararlı davrandığı söylenebilir. Dolayısıyla sensörün kullanım ömrü yaklaşık 6 hafta olarak belirlenmiştir.

pH Çalışma Aralığı

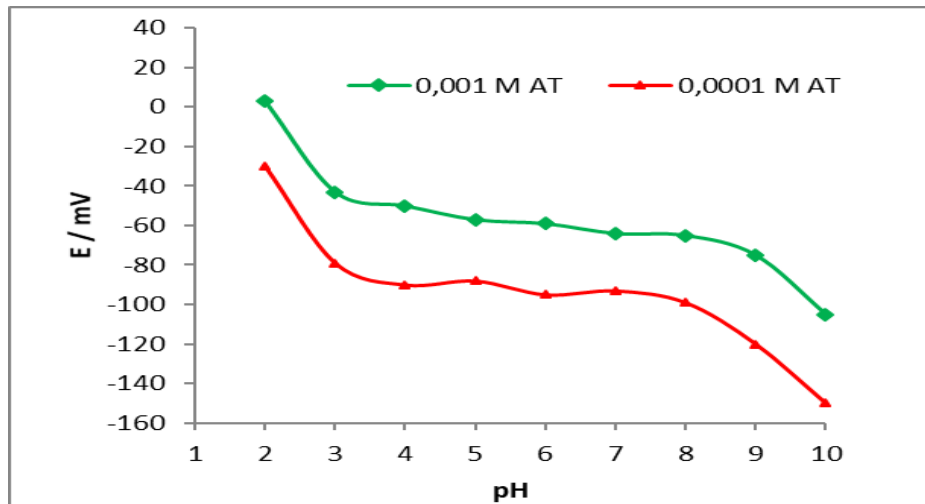
Sensörlerin çalışabileceği pH aralığının tespit edilmesi önemlidir. Geliştirilen sensörün pH çalışma aralığının tespit edilmesi amacıyla içerisinde iki farklı AT derişim değeri 10^{-3} ve 10^{-4} mol L⁻¹ olarak sabit tutulan tampon çözeltiler (pH=2-10 aralığında) kullanıldı. AT-seçici sensörün pH'ya karşı potansiyometrik

davranışı grafiksel olarak Şekil 7'de görülmektedir.

Şekil 7 incelendiğinde; sensörün her iki derişim değeri için de yaklaşık pH=3-8 gibi geniş bir aralıkta pH değişiminden çok fazla etkilenmediği ve pH: 3.0'den daha küçük ve pH: 8.0'den daha büyük pH değerlerinde ise potansiyelin oldukça keskin değişim gösterdiği söylenebilir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H₃O⁺ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda muhtemel hidroksit türevlerinin oluşumu ve serbest atenololün çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6. AT-seçici sensöre ait kararlılık grafiği



Şekil 7. AT seçici sensörün farklı derişimlerde pH'ya karşı davranışı

Seçicilik Çalışması

Geliştirilen AT-seçici sensörün AT yanında girişimi muhtemel olabilecek bazı iyonik ve moleküler türlere karşı seçiciliği ayrı çözelti metoduna (Buck ve Lindner, 1994) göre aşağıda verilen Nicolsky eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_{A, B}^{\text{pot}} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} \quad (\text{Eşitlik 1.})$$

Hesaplanan seçicilik katsayıları logaritmik olarak Çizelge 3'te verilmiştir. Sensörün birçok tür yanında atenolole karşı seçici davrandığı söylenebilir. Atenolole gibi yapısal olarak amin

grubu içeren üre, benzamit, asetamit ve glisin gibi türlere karşı da seçici davrandığı söylenebilir. En çok girişim yapan türün Na^+ ve en az girişim yapan türün ise kafein olduğu söylenebilir. Bunun yanında ölçümler sırasında Cr^{3+} ve Fe^{3+} gibi iyonik türlerle temas eden sensörün dengeye gelme zamanının oldukça uzadığı ve bu türlerden olumsuz etkilendiği de tespit edilmiştir. Bu durumun ilgili iyonik türlerin membran yüzeyine adsorbsiyon etkilerinin fazla olması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.

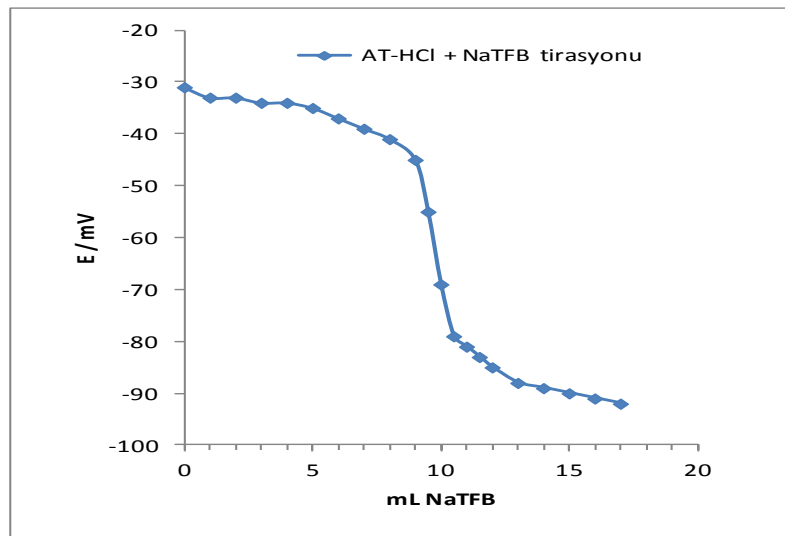
Çizelge 3. AT-seçici sensöre ait logaritmik seçicilik katsayıları

Türler	Log $K_{A, B}$	Türler	Log $K_{A, B}$
Na^+	-1.09	Ni^{2+}	-1.68
NH_4^+	-1.17	Ca^{2+}	-1.90
Benzamit	-1.27	Glukoz	-2.12
Pb^{2+}	-1.33	K^+	-2.20
Asetamit	-2.46	Co^{2+}	-2.21
Cu^{2+}	-1.52	Glisin	-2.28
Üre	-1.53	Kafein	-2.72

Titrasyon Uygulaması

Geliştirilen AT-seçici sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışının incelenmesi amacıyla; 10 mL 10^{-2} mol L^{-1} standart AT-HCl çözeltisinin 10^{-2} mol L^{-1} NaTFB çözeltisi ile

titrasyonunda potansiyometrik ölçümler alınmış ve titrasyon sonucu çizilen grafik Şekil 8'de ve bu grafikten hesaplanan dönüm noktası değerleri ise Çizelge 4'te görülmektedir. Yaklaşık % 2'lik bağıl hata ile dönüm noktası başarıyla tespit edilmiştir.



Şekil 8. AT-seçici sensörün titrasyon eğrisi (indikatör elektrot olarak davranışı)

Çizelge 4. AT ile NaTFB titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri

	Dönüm noktası, mL	AT miktarı, mg	E_r (%)**
Deneysel*	9.8 ± 0,5	2.61± 0.13	1.88
Teorik	10.00	2.66	

* n=3 için ortalama değerler standart sapması ile birlikte verilmiştir.

** Deneysel ve teorik veriler için yüzde bağıl hata değeridir.

Farmasötik Numunede Atenolol Tayini

Ticari adı Tensinor® olan ilacın atenolol içeriği, AT-seçici sensör ile belirlenmeye çalışıldı. İlaç toplam hacim 100 mL olacak şekilde deiyonize su/DMSO karışımında çözülerek 0.45 mikronluk filtrelerden süzüldü ve potansiyeli ölçüldü. Standart ekleme yöntemi ile etken madde tayini gerçekleştirildi. Spektroskopik analiz için 10 mg toz ilaç 10 mL asetonitrilde çözüldü, çözelti 0.45 mikronluk filtrelerden süzüldü ve sonrasında 225 nm dalga boyunda UV-Vis ölçümleri alındı ve sonuçlar hesaplandı. Her iki metotla elde edilen sonuçlar

için istatistiksel hesaplamalar yapıldı (Çizelge 5). Elde edilen sonuçlara istatistiksel çift taraflı t-testi uygulandı (Skoog ve ark., 2004).

$$t = (\mu - \bar{x}_d) \cdot \sqrt{n} / S_d \quad (\text{Eşitlik 2.})$$

Yukarıdaki eşitlikten hesaplanan deneysel t değeri (0.53) %95 güven aralığında (P=0.05) serbestlik derecesi 4 için kritik t değeri (2.78) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “her iki yöntem (potansiyometri ve UV) ile elde edilen atenolol miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir” sonucuna varıldı.

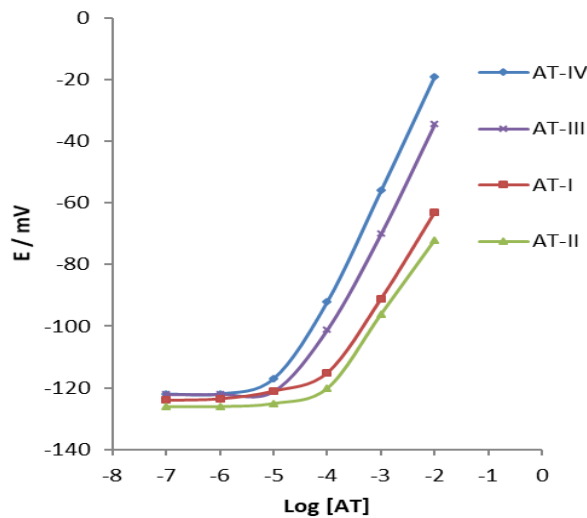
Çizelge 5. Ticari ilaç numunesinde farklı metotlarla belirlenen AT miktarları

Numune	Etiket Değeri (mg)	Tablet başına AT miktarları (mg) ^a		E_r (%) ^b	t_{deneysel} ^c
		Potansiyometri	UV		
Tensinor®	100	108.10 ± 5.25	105.89± 0.38	8.10	0.53

^a Hesaplanan ortalama değerler n = 3 için standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

^b Potansiyometrik metot için teorik değere karşı hesaplanan yüzde bağıl hata değeri.

^c Çift taraflı t testi için hesaplanan deneysel değer. (teorik t_{kritik} değeri 2.78, p = 0.05).

**Ek Şekil :** Farklı membran bileşimlerine sahip sensörlere ait potansiyometrik cevaplar

SONUÇ

İyon çifti yöntemi ile sentezlenen bileşiğin iyonofor olarak kullanılmasıyla atenolol-seçici bütünüyle katı-hal PVC membran potansiyometrik mikrosensör hazırlandı. Potansiyometrik performansları ayrıntılı olarak incelendi. AT-seçici sensör potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak başarı ile kullanıldı. Geliştirilen AT-seçici sensör ile ticari farmasötik numunenin atenolol içeriğinin başarı ile belirlenmesinde ekonomik, hızlı, doğru, seçici ve tekrarlanabilir tayin gerçekleştirildi. Geliştirilen sensör için düşük ölü hacme sahip akış hücreleri hazırlamaya uygundur. Dolayısıyla geliştirilen sensörün ileriki çalışmalarda hareketli ortamlarda dedektör olarak rahatlıkla uygulanma imkanına sahip olduğunu düşünmekteyiz.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın potansiyel ölçümlerinde kullanılan çok kanallı potansiyometrenin dizayn edilmesinde FEN-BAP-A-160512-36 ve kullanılan bazı kimyasalların temin edilmesinde FEN-BAP-A-250414-48 numaralı projelerle destek olan Giresun Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

Al-Arfaj NA, Al-Abdulkareem E, Aly FA, 2009. Determination of Enalapril Maleate and Atenolol in Their Pharmaceutical Products and in Biological Fluids by Flow-Injection Chemiluminescence. *Luminescence*, 24 (6): 422–428.

Al-Ghannam SM, 2006. A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of β -blockers in Dosage Forms. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 40 (1): 151–156.

Argekar AP, Powar S, 2000. Simultaneous Determination of Atenolol and Amlodipine in Tablets by High-Performance Thin-Layer Chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21 (6): 1137–1142.

Arias R, Jimenez R, Alonso R, Telez M, Arrieta I, Flores P, Ortiz-Lastra E, 2001. Determination of the β -blocker Atenolol in Plasma by Capillary Zone Electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 916 (1-2): 297–304.

Buck RP, Lindner E, 1994. IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 66: 2527-2536.

Buhlmann P; Pretsch E, Bakker E, 1988. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chemical Reviews*, 98 (4): 1593-1688.

Caban M, Stepnowski P, Kwiatkowski M, Migowska N, Kumirska J, 2011. Determination of β -blockers and β -agonists using Gas Chromatography and Gas Chromatography–Mass Spectrometry: A comparative Study of the Derivatization Step. *Journal of Chromatography A*, 1218 (44): 8110–8122.

Castillo M, Gambino L, Polizzi G, Andreetta H, Bruzzone L, 2007. Determination of Atenolol by the Micelle-stabilized Room-Temperature Phosphorescence Methodology. *Luminescence*, 22 (6): 527–533.

Chiap P, Hubert P, Boulanger B, Crommen J, 1999. Validation of an Automated method for the Liquid Chromatographic Determination of Atenolol in Plasma: Application of a new Validation Protocol. *Analytica Chimica Acta*, 391 (2): 227–238.

Çoldur F, Boz H, Önder A, 2015. Bütünüyle Katı Hal PVC Membran İzoniazid-Seçici Potansiyometrik Sensör, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (1): 29-39.

Gros M, Pizzolato TM, Petrovic M, Lopezdealda MJ, Barcelo D, 2008. Trace Level Determination of beta-blockers in Waste Waters by Highly Selective Molecularly Imprinted Polymers Extraction Followed by Liquid Chromatography–quadrupole-linear Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1189 (1-2): 374–384.

- Hassan SS, Abou-Sekkina MM, El-Ries MA, Wassel A, 2003. Polymeric Matrix Membrane Sensors for Sensitive Potentiometric Determination of some β -blockers in Pharmaceutical Preparations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32 (1): 175-180.
- Isildak I, Yolcu M, Isildak O, Demirel N, Topal G, Hosgoren H, 2004. All-Solid-State PVC Membrane Ag⁺-Selective Electrodes based on diaza-18-Crown-6 Compounds. *Microchimica Acta*, 144 (1-3): 177-181.
- Lee HB, Sarafin K, Peart TE, 2007. Determination of β -blockers and β 2-agonists in Sewage by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1148 (2): 158–167.
- Nassory NS, Maki SA, Ali MA, 2007. Preparation and Characterization of an a PVC Matrix Membrane. *Turkish Journal of Chemistry*, 31 (1): 75-82.
- Shamsipur M, Jalali F, Haghgoo S, 2005. Preparation of an Atenolol Ion-selective Electrode and its Application to Pharmaceutical Analysis. *Analytical Letters*, 38(3): 401-410.
- Shanks RG, 1984. The Discovery of Beta-Adrenoceptor Blocking-Drugs. *Trends In Pharmacological Sciences*, 5 (10): 405-409.
- Skoog, DA, West, DM, Holler, FJ, Crouch, SR, 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry. Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. Baskı, (Çeviri Editörleri: Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz). Bilim Yayıncılık, s.620-621, Ankara-Türkiye.
- Tang, XC, Wang, PY, Buchter, G, 2018. Ion-Selective Electrodes for Detection of Lead (II) in Drinking Water: A Mini-Review. *Environments*, 5 (95): 1-14.
- Wadworth AN, Murdoch D, Brodgen RN, 1991. Atenolol. A reappraisal of its Pharmacological Properties and Therapeutic use in Cardiovascular Disorders. *Drugs*, 42 (3): 468-510.
- Wang Y, Wu Q, Cheng M, Cai C, 2011. Determination of β -blockers in Pharmaceutical and Human Urine by Capillary Electrophoresis with Electrochemiluminescence Detection and Studies on the Pharmacokinetics, *Journal of Chromatography B*, 879 (13-14): 871–877.

Evaluation of Color and COD Removal by Fenton and Photo-Fenton Processes from Industrial Paper Wastewater

Şefika KAYA¹, Yeliz AŞÇI^{1*}

ABSTRACT: Advanced oxidation processes which produce hydroxyl radicals with high oxidation potential have come forward among the methods used in the treatment of industrial wastewaters containing organic pollutants that are difficult to biodegrade. The application of UV rays with the fentanyl reactivity showed that the organic material is more fragmented and the degradation rate is higher. In this study, Fenton process and photo-Fenton process were applied to industrial wastewater of paper. In experimental studies, optimum experimental parameters such as iron ion and hydrogen peroxide concentrations, pH, temperature, reaction time, mixing speed and light intensity were determined and processes were compared. 70% color and 51% chemical oxygen demand (COD) removal in the Fenton process; 96% color and 90% COD removal in the photo-Fenton process were obtained. The addition of UV radiation to the oxidation process resulted in better degradation of organic contaminants and enhanced color and COD removal efficiency. Although the optimum reaction time of the Fenton process was 120 minutes, the optimum reaction time of the photo-Fenton process was 60 minutes.

Keywords: Oxidation, Fenton, photo-Fenton, wastewater treatment.

¹ Şefika KAYA (Orcid ID: 0000-0001-8277-4365), Yeliz AŞÇI (Orcid ID: 0000-0001-5618-058X), Eskisehir Osmangazi University, Department of Chemical Engineering, Eskisehir, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yeliz AŞÇI, e-mail: yelizbal26@gmail.com

This study is a part of Şefika KAYA's PhD thesis.

Geliş tarihi / *Received:* 02.01.2019

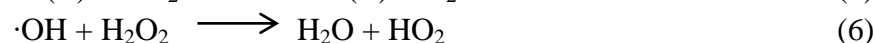
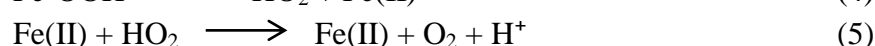
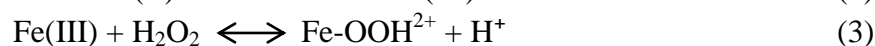
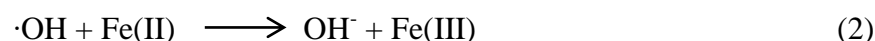
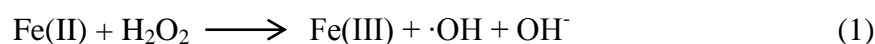
Kabul tarihi/*Accepted:* 23.03.2019

INTRODUCTION

For many years, it has been difficult to achieve high yields at low cost using modern technologies for the treatment of industrial wastewater. For this reason, biological and physico-chemical treatment methods are the first choice. Most industrial wastewaters contain organic substances that degrade very slowly or are not biodegradable (Gagol et al., 2018). It is difficult to remove organic compounds which are resistant to biological treatment processes by conventional wastewater treatment methods. For this reason, advanced oxidation processes (AOPs) have become a new option method by

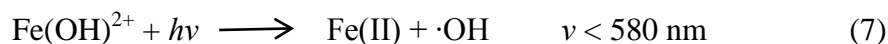
providing high efficiency to reduce and even mineralize these organic pollutants. Further oxidation processes are highly effective in removing organic contaminants by oxidation reactions with hydroxyl radicals (Garcia-Segura et al., 2016).

The Fenton process is a homogeneous oxidation process that produces hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) at acidic conditions (Türel, 2008). Iron salts serve as a catalyst for the dissociation of hydrogen peroxide and produce the hydroxyl radical. The Fenton process reaction steps are shown below (Rahmani, 2017).



The produced Fe(III) ions react with hydrogen peroxide and are reduced again to Fe(II) ion (Garrido-Ramirez et al., 2010). The photo-Fenton process is an AOPs in which

Fe(II), H₂O₂ and UV rays are applied together. The following two reactions produce $\cdot\text{OH}$ radicals.



According to the Fenton process, the oxidation is faster because it produces more hydroxyl radicals. However, at the end of the reaction, the formation of sludge decreases as total iron use decreases (Pouran et al., 2015).

The paper industry is the most important wastewater sources in the world (Tambosi et al., 2006). The amount of wastewater produced during the paper production process is

approximately 75-225 m³/ton. The resulting brown wastewater has high COD (Ginni et al., 2013). In studies carried out up to now, paper industries have found that lignin, stilbene, phenol, dioxin, chloride, furan, phenol and sulfur, etc. in wastewater. More than 250 different pollutants have been identified (Toczyłowska-Maminska, 2017).

In this study, it was aimed to treat paper industrial wastewater by AOPs. For this purpose, the optimum experimental conditions were determined by examining the influences of the parameters such as iron ion and hydrogen peroxide concentrations, pH, temperature, reaction time, mixing speed and light intensity. Fenton and photo-Fenton processes have been compared to find out which method is more advantageous in paper industrial wastewater treatment. In the end, the highest color and COD removal were reached when the photo-Fenton process was applied.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In the experimental studies paper industry wastewater was used. The wastewater was obtained from a manufacturing enterprise that produces bleached cellulose from scrap paper. The initial values of the wastewater were given in Table 1. Hydrogen peroxide (30% w/w) and sodium hydroxide were supplied by Sigma Aldrich. Iron sulphate hepta hydrate and sulfuric acid were supplied by Merck.

Table 1. The characteristics of wastewater.

The characteristic	Value
pH	6.5
COD (mg/l)	6320
Color (Abs)	1.23
λ_{\max} (nm)	365.6
TSS (mg/l)	263

Experimental study of Fenton process

In the Fenton process experimental studies, the pH value of the wastewater sample was adjusted by using 2M H_2SO_4 solution. The $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ solution was added to the sample at the desired concentration. Then the H_2O_2 solution was added to the sample and the fenton reaction was started. The samples were agitated in the shaking water bath at constant temperature for a predetermined period of time. The pH of the samples was adjusted to 8 by addition of 2M NaOH solution to form the precipitate by terminating the reaction. At the end of the precipitation process, clear solution was taken and required analyzes were made.

Experimental study of photo-Fenton process

Photo-Fenton process experiments were actualized in the photoreactor (Kerman UV 18-8) device. The photoreactor was made of

stainless steel material with an inside diameter of 285 mm and a height of 400 mm. There were 18 UV (365nm) lamps each of 8 W in intensity. The unit can operate in three stages and has a total of 144 W operating characteristics. The device has a timer, a magnetic stirrer and an air circulation motor.

Experimental studies have used a quartz glass beaker and conducted a total solution volume of 200 ml. The pH-adjusted wastewater sample was placed in the photoreactor device. The sample was firstly $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ solution, then H_2O_2 solution was added and UV lamps were opened. At the end of the experiment, precipitation was carried out and clear solution was analyzed.

Analysis

Wavelength and maximum absorbance values of the wastewater sample were

determined by scanning in the spectrophotometer (Hach Lange DR 3900) in color analysis. For the paper industry wastewater, measurements of 365.6 nm wavelength were performed and color removal efficiency was calculated. In COD analysis, COD test kits were used. 2 ml of samples were put into kits and kept in Hach Lange LT 200 brand thermoreactor for 2 hours at 148°C. Then, spectrophotometer measurements were made. Total suspended solid (TSS) analysis was performed on spectrophotometer device using 25

ml square cuvettes. There was a program for TSS analysis in the spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the Fe(II) concentration

The concentration values of iron ion concentration in processes were determined according to the COD value of waste water ($\text{Fe(II)/COD} = 1/10\text{-}50$ (w/w), (Bishop et al., 1968)). 18 UV lamps were used in photo-Fenton experimental studies. The results obtained were given in Fig. 1 and Fig. 2.

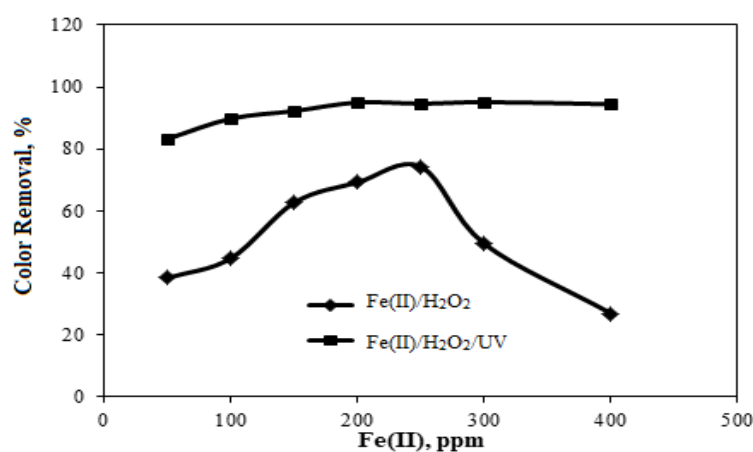


Figure 1. Effects of the Fe(II) concentration on color removal (pH=2, H₂O₂=200 ppm, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

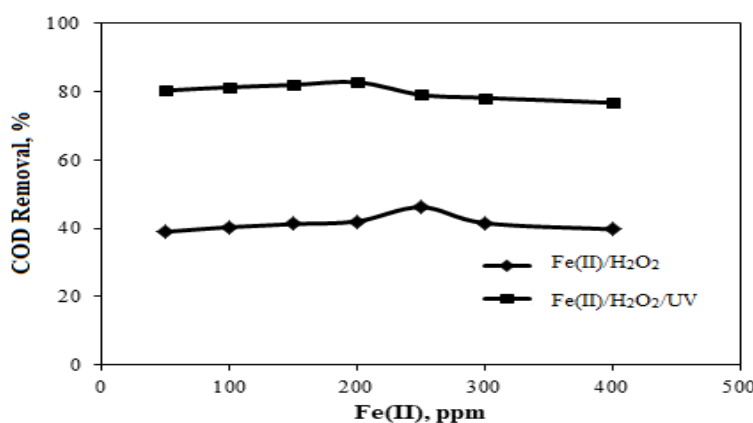


Figure 2. Effects of the Fe(II) concentration on COD removal (pH=2, H₂O₂=200 ppm, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

When the experimental results obtained from the Fenton and photo-Fenton processes wastewater were analyzed, it was concluded that the removal efficiency of the photo-Fenton method was higher. Color and COD removal

efficiencies were increased by using UV light. Higher removal results have been achieved at lower iron ion concentration in photo-Fenton process. When the iron ion concentration was 250 ppm, the maximum color and COD removal

for the Fenton process were obtained as 74.23% and 46.20%, respectively. 95.02% color and 82.79% COD removal efficiencies were achieved at 200 ppm iron ion concentration in the photo-Fenton process. With the increase of iron ion concentration in the photo-Fenton process, the removal efficiencies increased and then remained stable. However, in the Fenton process, the increase of iron ion concentration has a negative effect on the color removal.

Chan and Chu (2003) emphasized that the study conducted by them had little effect on the oxidation capacity of high iron ion concentration, but that the low iron ion concentration was more critical to initiate the

oxidation reaction. In the case of low iron ion concentrations, less hydroxyl radicals will be formed in the environment and no effective reaction occurs. However, high concentration of iron ions has a scavenging effect on hydroxyl radicals so color and COD removal efficiencies are affected negatively (Ayodele et al., 2012; Zhang et al., 2016).

Effect of the pH

The experimental studies were performed at pH values of 1.5, 2, 3, 4, 5 with fixed iron ion concentration, H_2O_2 concentration and reaction time constant. Figure 3 and Figure 4 showed the results.

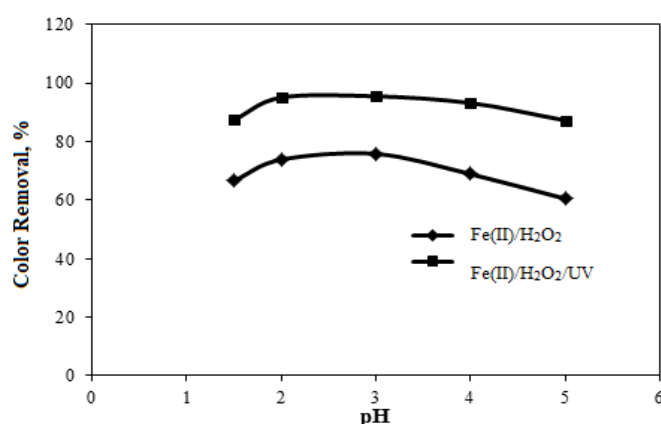


Figure 3. Effects of the pH on color removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, H_2O_2 =200 ppm, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

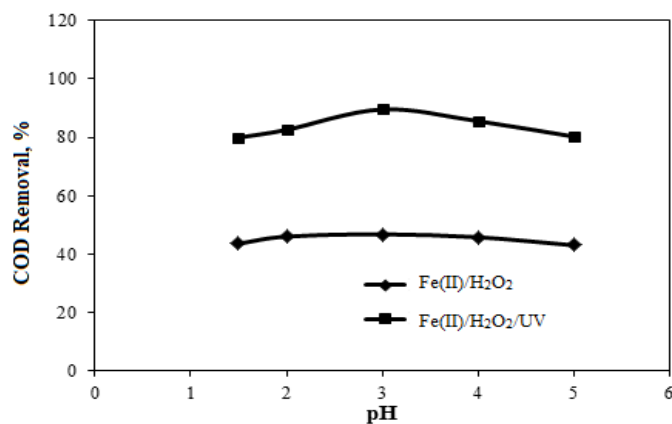


Figure 4. Effects of the pH on COD removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, H_2O_2 =200 ppm, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

The optimum pH value for both oxidation processes was determined as 3. As the pH value increased, the color and COD removal efficiencies were reduced as the iron ion lost its activity. Cruz et al. (2012) indicated that the optimum pH range for the activity of AOPs for aqueous solutions containing organic substances was usually $2 < \text{pH} < 4$ and the optimal pH value was 3. Basturk and Karatas (2014) reported the pH value of 3 as the most appropriate in the

study of the similar Fenton process. Wang and Shih (2015) reached maximum results at pH 3 in their study for the degradation of the diazinon pesticide.

Effect of the hydrogen peroxide concentration

As shown in Fig. 5 and Fig. 6, the experimental studies were carried out at different hydrogen peroxide values between 50 and 400 ppm.

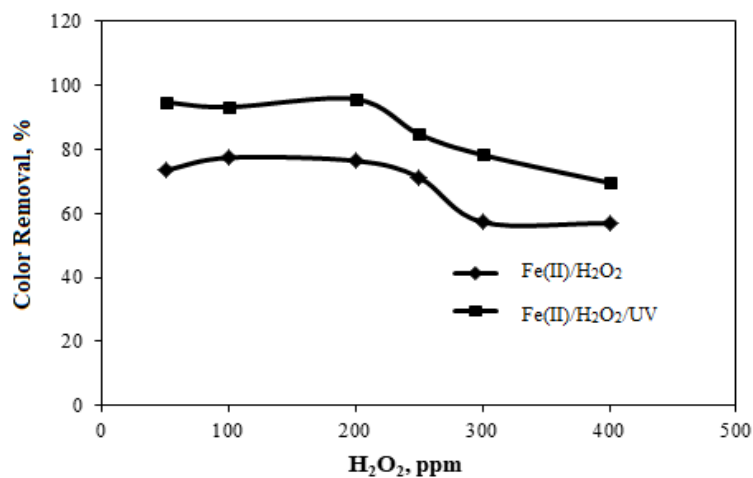


Figure 5. Effects of the H₂O₂ concentration on color removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, pH=3, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

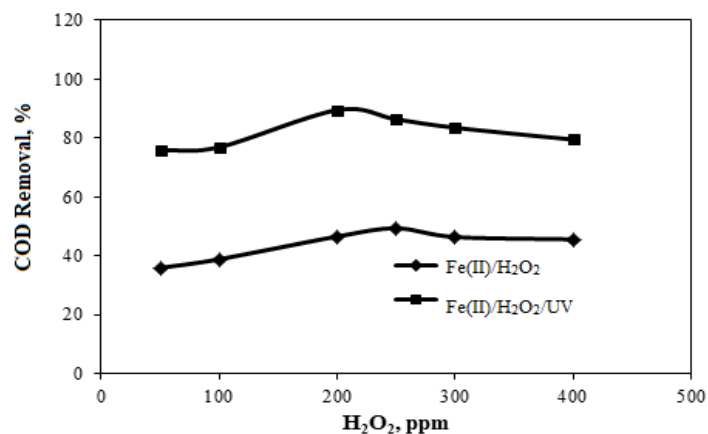


Figure 6. Effects of the H₂O₂ concentration on COD removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, pH=3, temperature 30°C, reaction time 2 hours).

Since hydrogen peroxide is the source of hydroxyl radicals, it plays an important role in the degradation of organic compounds. When the concentration of hydrogen peroxide in the environment increases, the treatment efficiency

increases. But excessive use of hydrogen peroxide causes reaction with the hydroxyl radicals in the environment and inhibits the oxidation reaction, leading to a reduction of the yield (Cu et al., 2012). Fig. 5 and Fig. 6 are

examined that the optimum concentration of hydrogen peroxide was determined to be 250 ppm for the Fenton process and 200 ppm for the photo-Fenton process.

Effect of the temperature

Under the optimum experimental conditions determined in experimental studies, it

was carried out at seven different temperatures in the range of 20-50°C. Since the temperature of the photoreactor device was not adjusted, only the effect of temperature on the Fenton process was examined. The results were shown in Fig. 7.

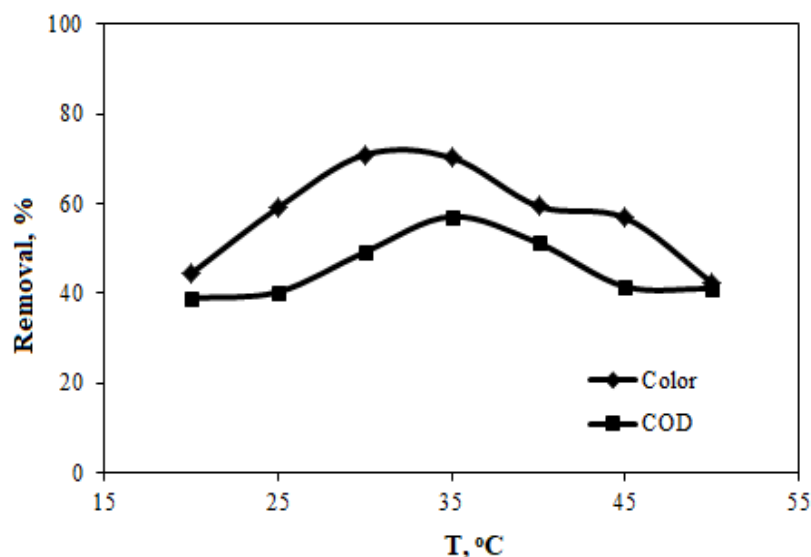


Figure 7. Effects of the temperature on color and COD removal (Fe(II)=250 ppm, pH=3, H₂O₂=250 ppm, reaction time 2 hours).

Temperature change has had a similar effect on color and COD removal. With increasing temperature value, removal efficiency has begun to decrease after increasing the best value of 35°C. Blanco et al. (2014) stated the best temperature value at 35°C in a similar study. In the study of Ünnü (2014), it has been reported that H₂O and O₂, which are the result of decomposition of hydrogen peroxide during the oxidation reactions during high temperatures, have a sweeping effect and therefore it is not appropriate to work at temperatures above 60°C.

Effect of the reaction time

Experimental studies for the reaction time have been carried out for both processes. As

shown in Fig. 8 and Fig. 9, experimental studies are carried out at different values between 5 minutes and 240 minutes of reaction time.

In the photo-Fenton process, hydroxyl radicals are produced by the beam source as well as the iron ion. For this reason, there are more hydroxyl radicals in the environment than the Fenton process and the oxidation rate is accelerated (Pouran et al., 2015). In the Fenton process 70.07% color and 56.88% COD removal were achieved in the reaction time of 120 minutes; high yield values such as 96.33% color and 90.43% COD removal in the reaction time of 60 minutes in the photo-Fenton process were reached.

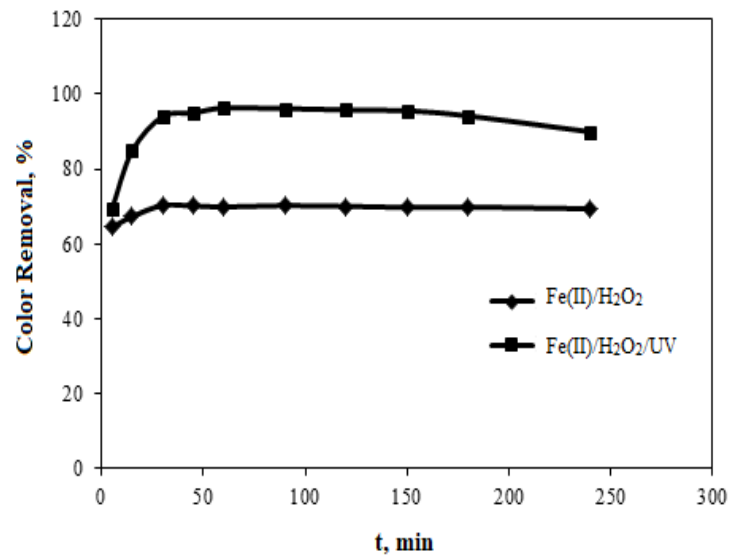


Figure 8. Effects of the reaction time on color removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, pH=3, H₂O₂=250 ppm for the Fenton process-H₂O₂=200 ppm for the photo-Fenton process temperature 35°C).

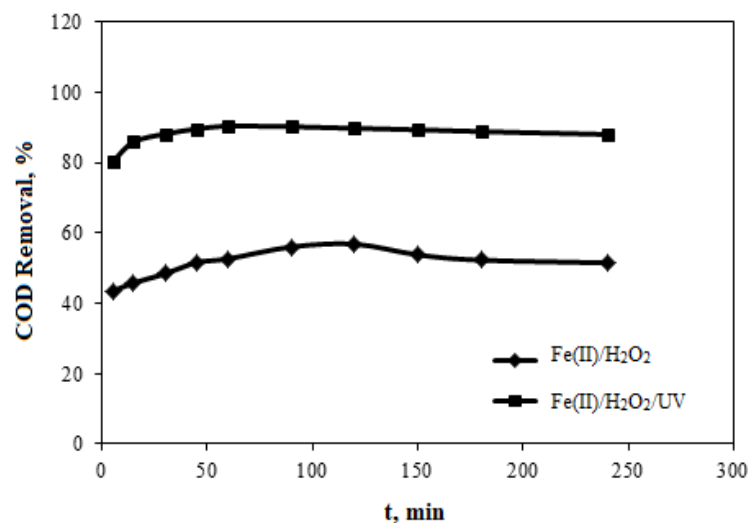


Figure 9. Effects of the reaction time on COD removal (Fe(II)=250 ppm for the Fenton process-Fe(II)=200 ppm for the photo-Fenton process, pH=3, H₂O₂=250 ppm for the Fenton process-H₂O₂=200 ppm for the photo-Fenton process temperature 35°C).

Effect of the mixing speed

The effect of mixing speed on removal efficiency was investigated only for the experimental studies of the Fenton process. The mixing speed in the photoreactor was not adjustable. In the experimental studies, three different mixing speeds were used to determine the effect of mixing speed, and the results obtained are given below in Fig. 10.

Resulting in increased color and COD removal as homogeneous reactant distribution

was achieved with increasing mixing speed. 70.23% color and 56.72% COD removal at 160 rpm, the optimum mixing speed, were obtained.

Effect of the light intensity

The effect of light intensity has only been achieved for experimental studies of the photo-Fenton process. Since the photoreactor can operate in three stages, 6, 12, 18 UV lamps have been operated in Fig. 11.

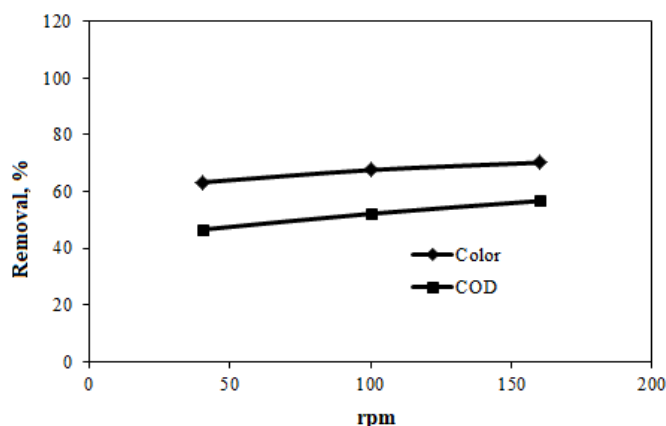


Figure 10. Effects of the mixing speed on color and COD removal (Fe(II)=250 ppm, pH=3, H₂O₂=250 ppm, temperature 35°C, reaction time 2 hours).

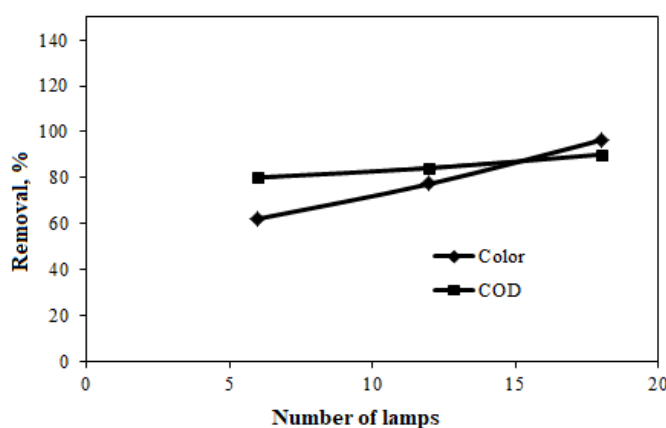


Figure 11. Effects of the light intensity on color and COD removal (Fe(II)=200 ppm, pH=3, H₂O₂=200 ppm, temperature 35°C, reaction time 60 minutes).

The increase in light intensity is known to increase the production of hydroxyl radicals. When the results obtained with triple-headed (6; 12; 18) UV lamps were examined, it was seen that the maximum elimination was obtained when 18 UV lamps were used.

TSS and COD analysis results

TSS analysis was performed on a spectrophotometer device using 25 ml square cuvettes. Test kits were used in COD analysis and measurements were made on spectrophotometer. The TSS and COD values of the samples which were in optimum experimental conditions determined by experimental studies were determined and given in Table 2.

When the experimental results were examined, it was seen that the TSS was removed by the AOPs. In the Regulation on Water Pollution Control, the suspended solids discharge limit value for the paper industry is 80 mg/l and the COD discharge limit is 870 mg/l. When the photo-Fenton process was applied, values lower than the discharge value for both TSS and COD have been reached. The Fenton process only provided the discharge limits for the TSS.

Compare of optimum conditions with literature

Table 3 shows the optimum conditions and removal percentages of similar studies with paper industry wastewater.

Table 2. TSS analysis results.

Process	TSS, mg/l	COD, mg/l
Fenton	1	3097
Photo-Fenton	0	632

Table 3. Compare of optimum conditions with literature.

Treatment	Initial COD, mg/l	pH	Iron ion concentration, ppm	H ₂ O ₂ concentration, ppm	Time, min	Color Removal, %	COD Removal, %	Reference
Photo-Fenton	-	5	140	1700	30	82.5	-	(Catalkaya and Kargi, 2006)
Photo-Fenton	964	2.5	400	1000	60	98	75	(Tambosi et al., 2006)
Photo-Fenton	10300	3	500	1500	45	-	79.6	(Jamil et al., 2011)
Photo-Fenton	530	2.8	120	1200	-	-	80	(Hermosilla et al., 2012)
Fenton	436	3.8	1147	517	60	-	63	(Brink et al., 2017)
Fenton	9992	3	5700	20000	120	-	52	(Grötzner et al., 2018)
Fenton	-	3	100	600	300	98	62	(Kazmi and Thul, 2007)
Photo-Fenton	6320	3	200	200	60	96	90	Our study

As shown in Table 3, the initial COD value of the wastewater we use in our study was quite high. The optimum pH value was consistent with the literature and the optimum H₂O₂ concentration was quite low. This provides less chemical use than other studies.

As a result, the color and COD removal results obtained for the photo-Fenton process in the optimum conditions determined were considerably higher than the other studies. This means that the method is suitable for the paper industry wastewater treatment.

CONCLUSION

Applying the Fenton and photo-Fenton processes have compared in the paper industrial wastewater removal studies. The optimum conditions in the Fenton process experimental

studies were determined as iron ion concentration 250 ppm, pH=3, hydrogen peroxide concentration 250 ppm, temperature 35°C, reaction time 120 minutes and mixing speed 160 rpm. Under these conditions, 70% color and 57% COD removal efficiencies were achieved. Optimal conditions for the photo-Fenton process were 200 ppm of iron ion concentration, pH=3, hydrogen peroxide concentration of 200 ppm, reaction time of 60 minutes and 18 lamps as optimum conditions. Under these conditions, 96% color and 90% COD removal efficiencies were achieved. The photo-Fenton process produces more hydroxyl radicals in the presence of UV light than the Fenton process and the total iron ion use is less. For this reason, the oxidation rate is higher in photo-Fenton process and the formation of

sludge is less due to the less use of iron ions. As a result, we can conclude that the photo-Fenton process can be a suitable method for high color and COD removal in wastewater treatment.

ACKNOWLEDGMENT

Eskişehir Osmangazi University Scientific Research Projects Commission supported this study as project number 201615059.

REFERENCES

- Ayodele OB, Lim JK, Hameed BH, 2012. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis*, 413-414: 301-309.
- Basturk E, Karatas M, 2014. Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 1881-1885.
- Bishop DF, Stern G, Fleischman M, Marshall LS, 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *Industrial&Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7: 110-170.
- Blanco J, Torrades F, Morón M, Brouta-Agnésa M, García-Montaña J, 2014. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240: 469-475.
- Brink A, Sheridan CM, Harding KG, 2017. The Fenton oxidation of biologically treated paperand pulp mill effluents: A performance andkinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 206-215.
- Catalkaya EC, Kargi F, 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, B139, 244-253.
- Chan K, Chu W, 2003. The dose and ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine. *Environmental Technology*, 24: 703-710.
- Cruz ND, Gimenez J, Esplugas S, Grandjean D, Alencastro LF, Pulgarin C, 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46: 1947-1957.
- Chu L, Wanga J, Dong J, Liu H, Sun X, 2012. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 86: 409-414.
- Gagol M, Przyjazny A, Boczkaj G, 2018. Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Cavtation-A Review. *Chemical Engineering Journal*, 338: 599-627.
- Garcia-Segura S, Bellotindos LM, Huang Y, Brillas E, Lu M, 2016. Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology-A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67: 211-225.
- Garrido-Ramirez EG, Theng BKG, Mora ML, 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Applied Clay Science*, 47: 182-192.
- Ginni G, Adishkumar S, Banu RJ, Yogalakshmi N, 2013. Treatment of pulp and paper mill wastewater by solar photo-Fenton proces. *Desalination and Water Treatment*, 52: 2457-2464.
- Grötzner M, Melchiors E, Schroeder LH, Santos A., Moscon KG, Andrade MA, Martinelli SHS, Xavier CR, 2018. Pulp and Paper Mill Effluent Treated by Combining Coagulation-Flocculation-Sedimentation and Fenton Processes, *Water Air Soil Pollution*, 229: 364.

- Hermosilla D, Merayo N, Ordonez R, Blanco A, 2012. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*, 32, 1236-1243.
- Jamil TS, Ghaly MY, El-Seesy IE, Souaya ER, Nasr RA, 2011. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of hazardous materials*, 185, 353-358.
- Kazmi AA, Thul R, 2007. Colour and COD removal from pulp and paper mill effluent by q Fenton's oxidation. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 49, 189-94.
- Pouran SR, Aziz ARA, Daud WMAW, 2015. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 53-69.
- Rahmani A, 2017. Heterogeneous Fenton Oxidation Process Using Natural Martite And Hydrogen Peroxide For Treatment Of Color in Water. Middle East Technical University, Master Thesis (Printed).
- Regulation on Water Pollution Control. 2004. Turkey Official Newspapers Number of 25687, 51 s.
- Tambosi JL, Domenico MD, Schirmer WN, Jose HJ, Moreira RF, 2006. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1426-1432.
- Toczyłowska-Maminska R, 2017. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78: 764-772.
- Türeli G, 2008. Treatment of an Azo Dye and Azo Dye Production Wastewaters with Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes. İstanbul Technical University, Master Thesis (Printed).
- Ünnü BA, 2014. Degradation of Crystal Violet Over Fe-ZSM-5 Zeolite Catalyst by Heterogeneous Fenton-Like Oxidation and/or Sonication. Ege University, Master Thesis (Printed).
- Wang C, Shih Y, 2015. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. *Separation and Purification Technology*, 140: 6-12.
- Zhang A, Wang N, Zhou J, Jiang P, Liu G, 2012. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202: 68-73.

Investigation of the Production and Mechanical Properties of Silicon Carbide-Reinforced Composites

Ahmet YÖNETKEN^{1*}

ABSTRACT: In this study, it was aimed to produce an intermetallic with low energy cost and better mechanical and physical properties with the microwave sintering method. Copper matrix composites containing 4,8,12,16, and 20%SiC were fabricated by microwave furnace sintering at 1000°C, 1050°C, and 1100°C temperatures. Compounds formation between Cu-%10Cr and SiC powders was observed after sintering under Argon atmosphere. XRD, Scanning Electron Microscope, mechanical testing, and measurements were employed to characterize the properties of Cu + %10Cr ++4%SiC, Cu + %10Cr +8%SiC, Cu + %10Cr +12%SiC, Cu + %10Cr +16%SiC, and Cu + %10Cr +20%SiC composite specimens. The results of the test data applied to the samples were examined. For composite samples of Cu + 10% + 4% SiC composition at 1000 ° C, the hardness value was measured as 128 HV. The ceramic additive was made to increase the wear and corrosion resistance of the intermetallics.

Keywords: Powder metallurgy, Microwave Sintering, Ceramic-Metal Composites

Silisyum Karbür İle Güçlendirilmiş Kompozit Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin Araştırılması

ÖZET: Bu çalışmada, mikrodalga sinterleme tekniği kullanılarak daha düşük enerji maliyeti ve iyi mekaniksel ve fiziksel özellikler elde edilmesi amaçlanmıştır. Bakır matriks tozları 4,8,12,16,20%SiC katkısı yapılarak güçlendirilmiştir. Numuneler endüstriyel mikrodalga sinterleme fırını kullanılarak 1000°C, 1050°C ve 1100°C sıcaklıklarda argon atmosferinde 1 saat sürede sinterlenmişlerdir. Üretilen numunelere Taramalı Elektron Mikroskobu, X-Ray Difraksiyonu, mekaniksel test ve ölçümler uygulanarak numuneler karakterize edilmiştir. Numunelere uygulanan test ve bulgular sonucunda 1000 °C de sinterlenen Cu + 10% + 4% SiC kompozisyonuna ait numunler daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kompozisyona ait Sertlik değeri 128HV olarak ölçülmüştür. CuCr intermetalğine SiC katkısı aşınma ve korozyon direncini arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Toz Metallurjisi, Mikrodalga Sinterleme, Seramik-Metal Kompozit

¹ Ahmet YÖNETKEN (Orcid ID: 0000-0003-1844-7233), Afyon Kocatepe University Engineering Faculty ANS. Campus. 6. Block Afyonkarahisar, Turkey

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet YÖNETKEN e-posta: yonetken@aku.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 15.11.2018

Kabul tarihi/Accepted: 25.03.2019

INTRODUCTION

Copper has high electrical and thermal conductivity, low cost, and high ductility (Khereddine et al., 2013; Celikyurek et al. All, 2011; Wang et al.,2009). Cu and its alloys are used as heat-absorbing materials in the electrically mobile contact points. Composites are widely used in many fields such as welding electrodes (Liu et al. ,2017; Li et al.,2015; Zhang et al., 2016). The intermetallics and the intermetallic phases are the areas of interest of material science. Due to its physical and mechanical properties, Composites usage areas have increased in recent years. In some aspects, these materials are better than traditional materials (Ergin and Ozdemir,2014). Two or more pure element using are produced new materials. They have unique properties known as intermetallic compounds (Kumar and Sahni, 2016).

A different formation in increasing the ductility of Ni₃Al is directional solidification. These are some examples of high ductility values in strong intermetallic compounds (Stoloff, 1993). Pure copper is extremely hard to cast because of proneness and to surface cracking, porosity and shaping of internal cavities during casting. The casting characteristics of copper can be advanced by the supplemental of small amounts of elements like beryllium, silicon, nickel, and so on. Cast copper alloys are used for applications such as resistance welding electrodes, bearings, bushings, gears, fittings, valve bodies, and miscellaneous components for the chemical processing industry. Copper matrix composites are promising materials which are well suited for applications in electrical sliding contacts such as in homopolar machine and railway overhead current collection system (Tu et al.,2003), (Lee et al., 2000), (Tjong et al.,2000), (Lee et al.,1999). Nowadays, Cu–Cr alloys have common applications in voltage interrupters and

touch cable because of its high electrical conductivity and high strength (Ghosh et al., 1997), (Morris et al.,1988), (Huber et al.,1997),(Peng et al.,2005)

The extents of alloying during milling and its structural and morphological features were analyzed. Vickers hardness and electrical conductivity of the vacuum sintered specimens were also investigated and compared with that of the microwave sintered specimens. According to Akhtar et al., addition of alloying elements and carbide particle reinforcement into the Cu matrix might increase the sintered density as well as (increase) the elevated temperature strength with improvement in hardness and wear resistance (Akhtar et al.,2009). It was insensitive to the presence of a third alloy element. It has been shown that the addition of ceramic does not affect the chromium transport in the copper matrix (Batawi et al., 1990). Cu matrix composite production of CrC particle rate increases as the material hardness value has increased (Uzun and Usca, 2018). In the production of Cu-matrix composites, the Cr-particle reinforcement is a positive contribution to the wear resistance of copper (Uzun et al., 2018).

In the present work, Composites work Cu-Cr-%4SiC, Cu-Cr-%8SiC, Cu-Cr-%12SiC, Cu-Cr-%16SiC, and Cu-Cr-%20SiC were fabricated at microwave furnace, microstructure was characterized and It was observed that best mechanical properties such as hardness and density.

MATERIAL AND METHODS

Experimental

Starting powders employed in this study were as follows: the purity of 99.8% for Cu-Cr powders with a particle size lower than 70 µm and the purity of 99.95% for SiC ceramic powders a particle size lower than 75µm. The composition of Cu-Cr-%4SiC, Cu-Cr-%8SiC, Cu-Cr-%12SiC, Cu-Cr-%16SiC, and Cu-Cr-

%20SiC powders specimens were prepared in 10g square prisma compressed as a pre-form. They were mixed homogenously for 24 hours in a mixer following the weighing. The mixture was shaped by single axis cold hydraulic pressing using high strength steel die. A pressure of 300 Bar was used for compacting all the powder mixtures. The cold pressed samples were underwent for a sintering at 1000°C, 1050°C, and 1100°C for 1 hour in a microwave furnace using Argon gas atmosphere. The specimens were cooled in the furnace after sintering, and their micro hardness and shear strengths measurements were carried out using METTEST-HT (Vickers) micro hardness tester machine, respectively. LEO 1430 VP model Scanning Electron Microscope fitted with

Oxford EDX analyzer was used for microstructural and EDX compositional analysis. The volumetric changes of Cu-Cr-%4SiC, Cu-Cr-%8SiC, Cu-Cr-%12SiC, Cu-Cr-%16SiC, and Cu-Cr-%20SiC composite materials after sintering were calculated using ($d=m/V$) formula (Fig. 1). The volume of post-sintered samples was measured with Archimedes principle. All the percentages and ratios are given in weight percent unless stated otherwise.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization

In the current study, the samples prepared and shaped were sintered at 1000°C, 1050°C, and 1100°C in microwave furnace and made ready for physical, mechanical, and metallographic analysis.

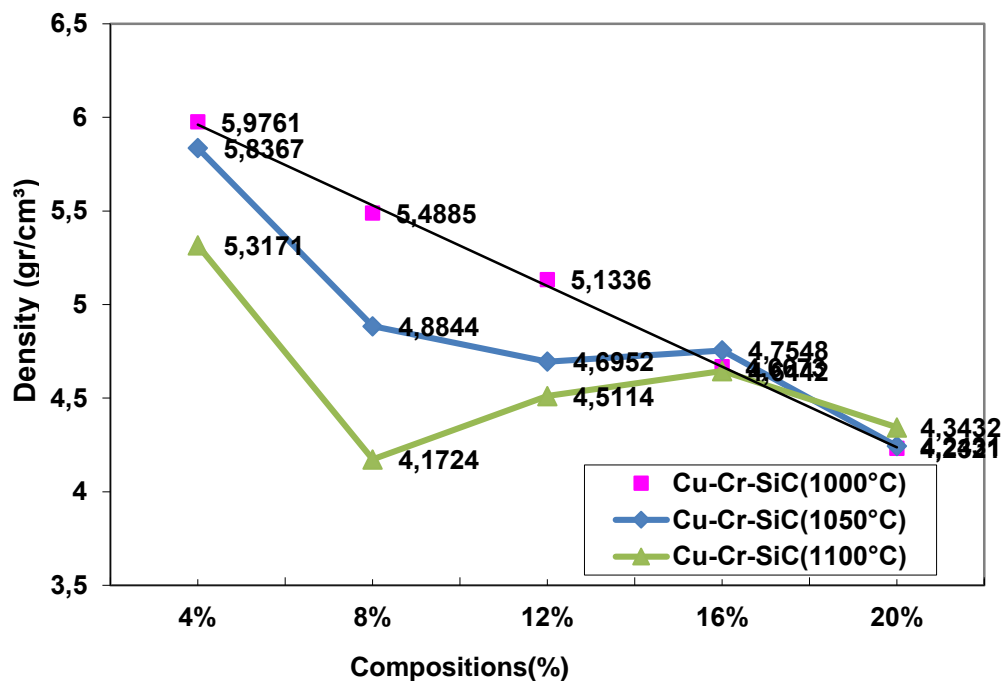


Figure 1. The density change with respect to sintering temperature

The micro hardness-temperature change diagram is shown in Fig 2. The micro hardness values of the composite samples were produced using microwave sintering technique within the these temperatures at 1000°C, 1050°C, and 1100°C. According to this, the highest micro

hardness value in the composite samples produced using powder metallurgy method was observed to be 128 HV obtained for Cu + Cr + 4%SiC composite at 1000°C temperature composites.

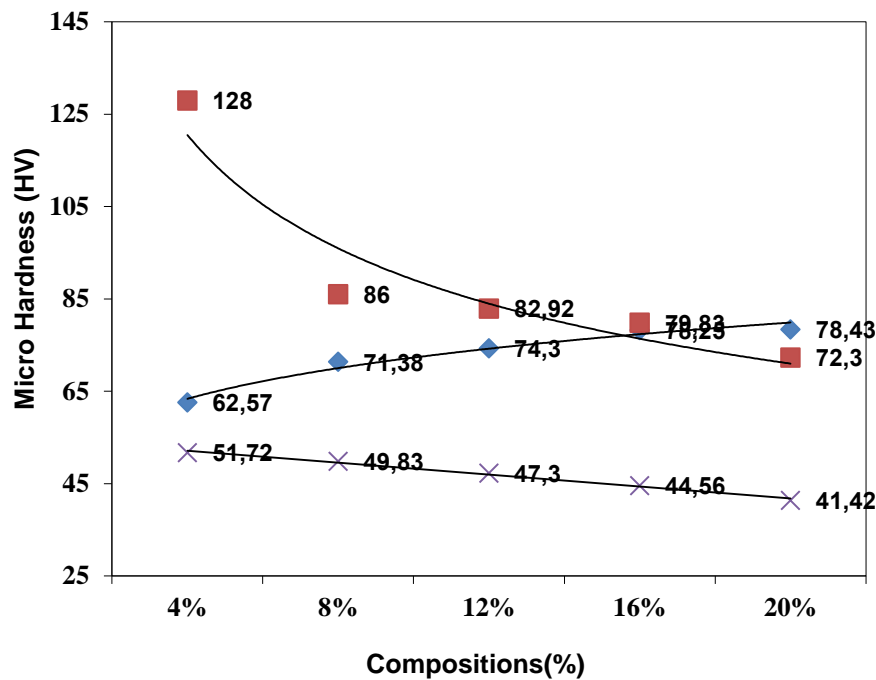


Figure 2. The micro hardness tests results

Investigation of the Production and Mechanical Properties of SiC-Reinforced Intermetallics Shear strength was applied to the produced samples. Due to the change in composition, the cutting strength decreased as

the ratio of SiC increased. In the shear strength tests performed at three different temperatures, the highest strength was obtained in sintered samples at 1100°C. The lowest shear strength values were obtained at 1000°C.

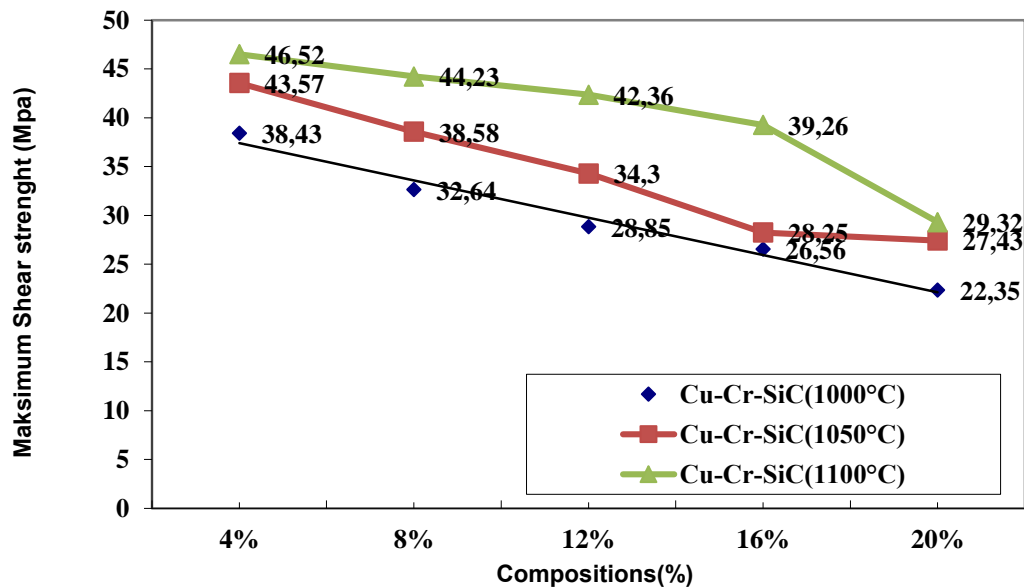


Figure 2. The Maximum shear strength tests results from sintered specimens.

Metallographic Analysis

The SEM analysis result of the metal matrix composite specimen obtained from Cu-Cr-4SiC powders sintered at 1000 °C is shown

in Figure 4. Grain growth is observed, and a homogeneous structure and grain boundaries can be seen that the pores very smaller. These density and hardness values are confirmed.

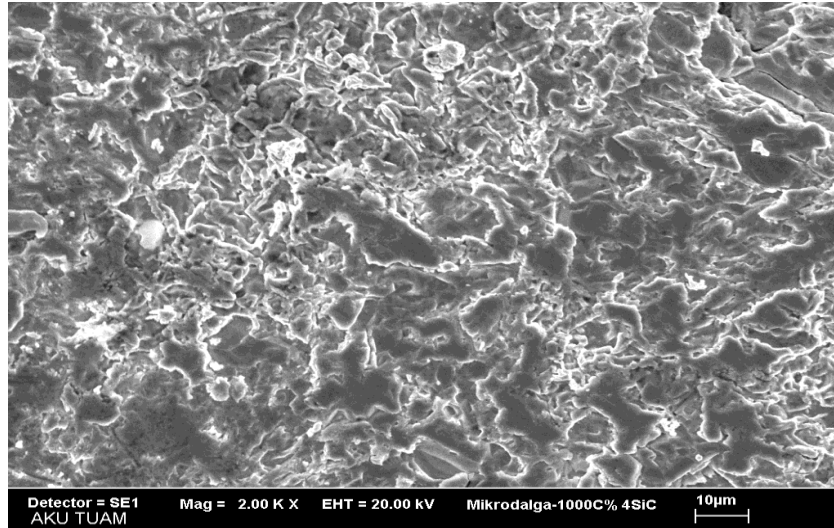


Figure 4. SEM view of Cu-Cr-4SiC composite 1000°C

The SEM analysis result of the metal matrix composite specimen obtained from Cu-Cr-4 SiC powders sintered at 1050 °C is shown in Figure 5. Grain growth is observed, and a

homogeneous structure and grain boundaries can be seen that the pores are very smaller than Fig. 4. These density and hardness values are confirmed.

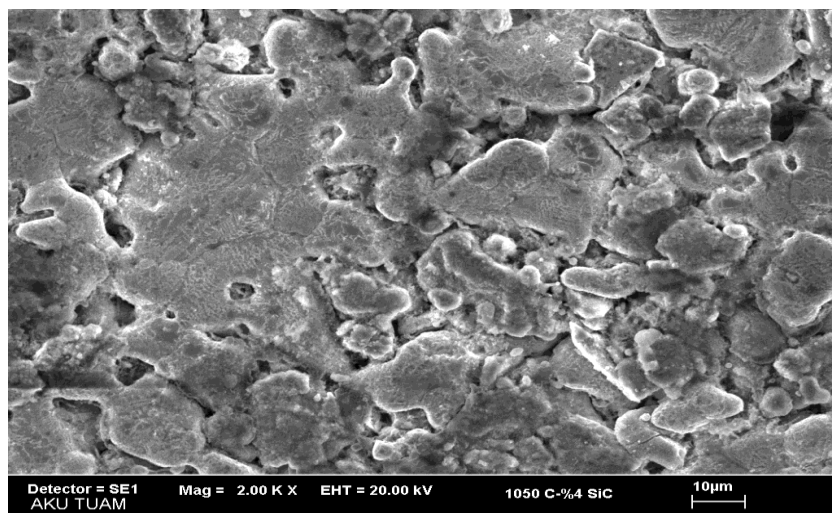


Figure 5. SEM view of Cu-Cr-4SiC composite 1050°C

The SEM analysis result of the metal matrix composite specimen obtained from Cu-Cr-4 SiC powders sintered at 1100 °C is shown in Figure 6. Grain growth is observed. It is not a

homogeneous structure and grain boundaries can be seen that the pores very smaller than Fig. 5. These density and hardness values are confirmed.

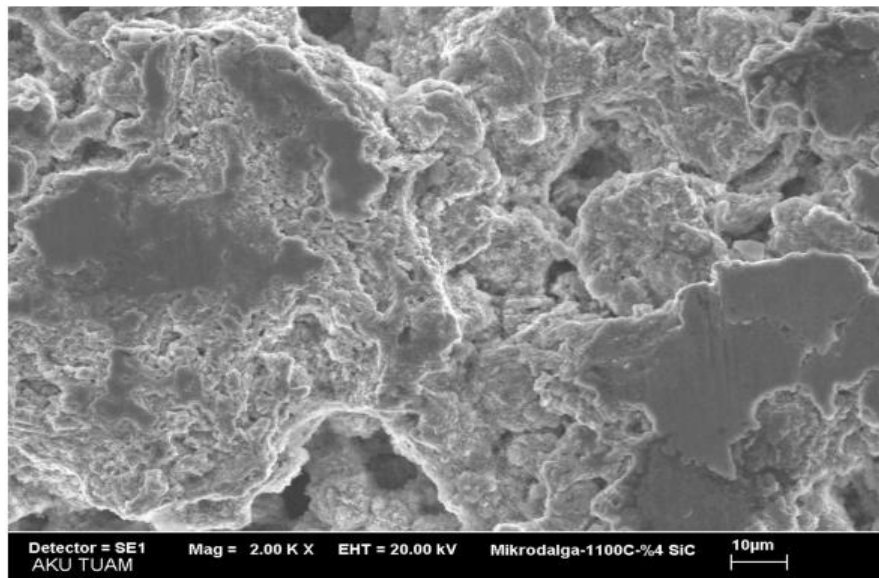


Figure 6. SEM view of Cu-Cr-4SiC composite 1100°C

X-Ray Diffraction Analysis

Fig. 7 presents the XRD analysis results of Cu-Cr composites at 1100°C. The Cu phase, which was the main addition in the composite, has evidently the highest peak intensity over the

other phases present in the XRD analysis in the Cu-Cr composites. Fig. 6 shows the presence of Cu, Cr, Cu₂O, and CrCu phases in the fabricated ceramic-metal composites.

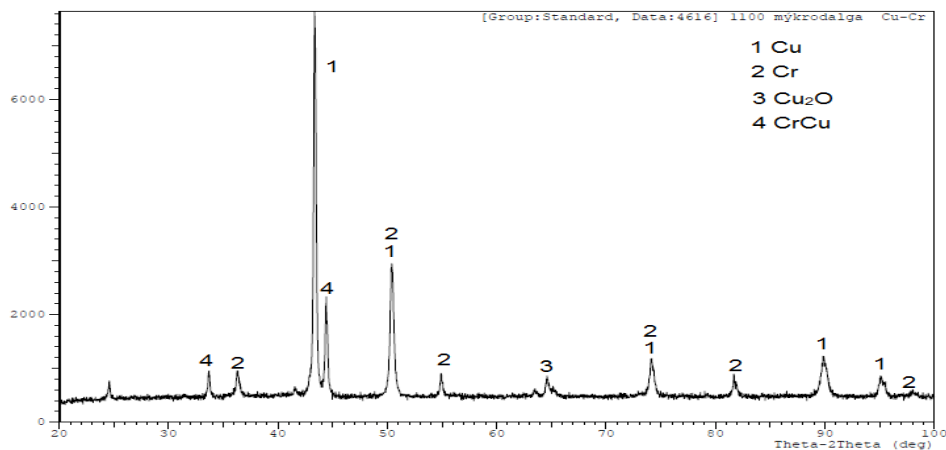


Figure 7. XRD analysis results of Cu-Cr composite at 1100°C

Fig. 8 presents the XRD analysis results of Cu-Cr-%4SiC composites at 1100°C. The Cu phase, which was the main addition in the composite, has evidently the highest peak intensity over the other phases present in the

XRD analysis in the Cu-Cr-%4SiC composites. Fig.7 shows the presence of Cu, Cr, Cu₂O, CrCu, and SiC phases in the fabricated ceramic-metal composites.

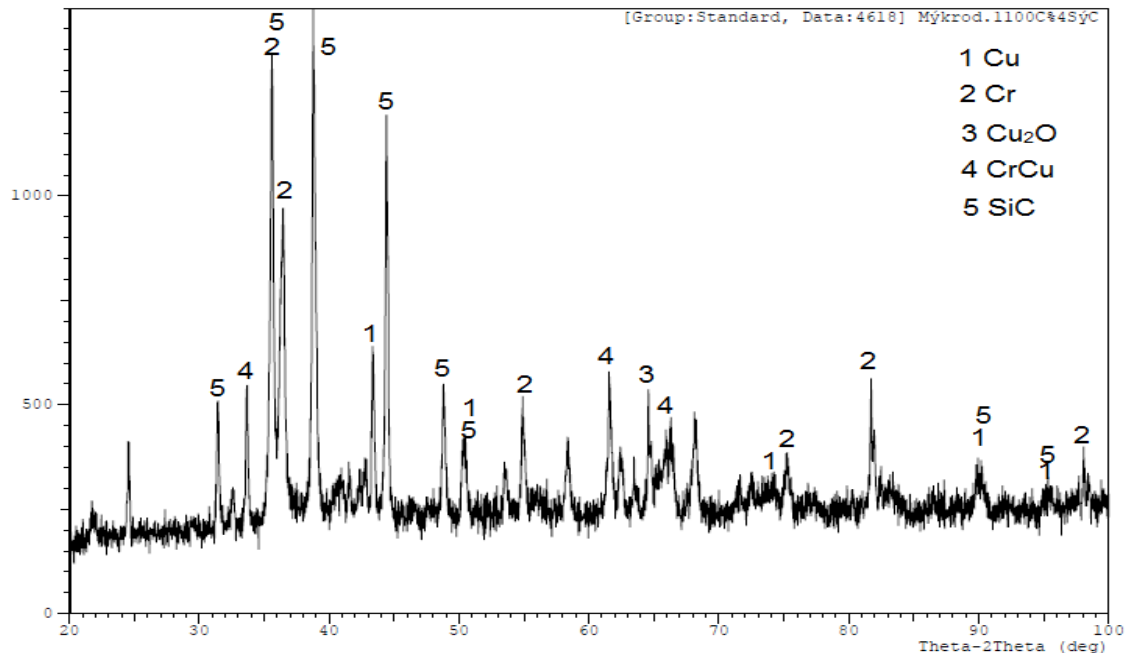


Figure 8. XRD analysis results of Cu-Cr-4SiC composite at 1100°C

CONCLUSION

In this study, the mechanical properties of the material were improved by making ceramic contribution to the metal materials. The cost of energy in the production of energy materials was reduced by sintering the intermetallic materials in industrial microwave oven in a short time. In the samples produced, the microstructural grain growth occurred at a faster lowering temperature than in the conventional furnace.

The following results were concluded from the experimental findings:

The highest density in the composite made from Cu-Cr-4SiC powders sintered at microwave furnace was obtained as 1100°C. The highest density sample was found as 6,016gr/cm³ at 1000°C.

The highest micro hardness in Cu-Cr-4SiC composite samples fabricated using powder metallurgy method was found as 128HV at 1000°C.

It was also found out for composition of Cu-Cr-4SiC at 1000°C suggest that the best properties that specimens.

Intermetallic materials had difficulties in the production and shaping of intermetallic compounds. The improvement of the properties of these materials has been easy but expensive. It is thought that it will provide many advantages to be produced by microwave sintering method. It is known that mechanical properties of microwave sintered samples are better than conventional sintered samples. Using the microwave sintering method, energy savings of up to 60% have been achieved.

REFERENCES

- Celikyurek I, Korpe NO, Olcer T, Gurler R, 2011. Microstructure, properties and wear behaviors of (Ni₃Al)_p reinforced Cu matrix composites. *J Mater Sci Technology*, 27: 937-43.
- Batawi E, Morris DG, Morris MA, 1990. Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu-Cr alloys. *Materials Science and Technology*, 6 (9), 892-899
- Ergin N, Ozdemir O, 2014. Characterization of CoTi Intermetallic Materials Produced by Electric Current Activated Sintering, *Acta Physica Polonica A*, 125: 399-401.

- Khereddine AY, Larbi FH, Azzeddine H, Baudin T, Brisset F, Helbert AL, Mathon MH, Kawasaki M, Bradai D, Langdon TG, 2013. Microstructures and textures of a μ Ni-Si alloy processed by high-pressure torsion. *J Alloys Comp*, 574: 361–367.
- Lee JY, Jung E, Lee S, Park WJ, Ahn S, Kim NJ, 2000. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming, *Mater. Sci.Eng. A*, 277: 274-283.
- Li JW, Zhang HL, Zhang Y, Che ZF, Wang XT, 2015. Microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites with Ti-coated diamond particles produced by gas pressure infiltration. *J Alloy Compd*, 647: 941-956.
- Liu DG, Mai YJ, Sun J, Luan ZJ, Shi WC, Luo LM, Lia H, Wu YC, 2017. Surface metallization of Cu/Ni/Au coatings on diamond/Cu composite materials for heat sink application. *Ceram Int*, 43:131-139.
- Pilavachi PA, Chatzimouratidis AI, 2009. Technological, economic and sustainability evaluation of power plants using the Analytic Hierarchy Process. *Energy Policy*, 37(3) : 778-787.
- Sahani P, Suhrit M, Roy PK, Kangc PC, Koche CC, 2011. Structural investigation of vacuum sintered Cu–Cr and Cu–Cr–4% SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying,” *Materials Science and Engineering A*, 528: 7781–7789.
- Pilavachi PA, Chatzimouratidis AI, 2008. Multicriteria evaluation of power plants impact on the living standard using the analytic hierarchy process. *Energy Policy*, 36(3) : 1074-1089.
- Pilavachi PA, Stephanidis DS, Pappas VA, Afgan NH, 2009. Multi-criteria evaluation of hydrogen and natural gas fuelled power plant technologies. *Applied Thermal Engineering*, 29 (12): 2228-2234.
- Kumar R, Sahni V, 2016. Experimental Study on Aluminium Based Alloys with Dispersed Intermetallic Compound (Al_2CuMg) for Industrial Applications. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7 (4): 226-229.
- Tjong SC, Lau KC, 2000. Abrasive wear behavior of TiB_2 particle reinforced copper matrix composites, *Mater. Sci. Engineering*, 282: 183-186.
- Tu JP, Rong W, Guo SY, Yang YZ, 2003. Dry sliding wear behavior of in situ Cu– TiB_2 nanocomposites against medium carbon steel. *Wear*, 255: 832–835.
- Stoloff NS, 1993. Toughening Mechanisms in Intermetallics”, *Metallurgical Trans. A*, 24: 561-566.
- Uzun M, Usca A, 2018. Effect of Cr particulate reinforcements in different ratios on wear performance and mechanical properties of Cu matrix composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40 (197): 1-9.
- Uzun M, Munis MM, Usca UA, 2018. Different ratios CrC particle-reinforced Cu matrix composite materials and investigation of wear performance. *Journal of Engineering Research and Application*, 8 (7): 1-7.
- Lee YF, Lee SL, 1999. Effects of Al additive on the mechanical and physical properties of silicon reinforced copper matrix composites. *Scripta Mater*, 7 : 773-778.
- Wang ZQ, Zhong YB, Cao GH, Wang C, Wang J, Ren WL, Lei ZS, Ren ZM, 2009. Influence of dc electric current on the hardness of thermally aged Cu-Cr-Zr alloy. *J. Alloys Compounds*, 479: 303-309.
- Zhang Y, Chai Z, Volinsky AA, Tian BH, Sun HL, Liu P, Liu Y, 2016. Processing maps for the Cu-Cr-Zr-Y alloy hot deformation behavior. *Mater Sci Engineering*, 662: 320-329.

Türkiye’de Kentleşmenin Enerji Tüketimi ve Karbon Salınımı Üzerine Etkisi

Gökhan KAHRAMAN^{1*}

ÖZET: Türkiye’nin ekonomik gelişimi açısından kentleşme, elektrik tüketimi ve doğal çevre üzerinde önemli bir baskı oluşturmaktadır. Ekonomik büyüme ile paralel olarak meydana gelen bu baskının etkilerini azaltmak için bir yandan enerjide dışa bağımlılığı azaltmak bir yandan da çevre kirliliğine neden olan karbon salınımı miktarını düşürmek gerekir. Bu nedenle, Türkiye’nin ekonomik büyümesini sağlıklı bir şekilde devam ettirebilmesi için kentleşme, enerji tüketimi ve karbon salınım miktarı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması gerekmektedir. Ekonomik büyüme ve kentleşme ile artan enerji ihtiyacının ekonomik ve çevresel etkilerini mümkün olduğunca az miktarlara indirmek için planlanması gereken hedef şüphesiz yenilenebilir enerji kaynaklarını verimli bir şekilde kullanmak olmalıdır. Bu çalışmada amaç, Türkiye’de kentleşme, elektrik tüketimi ve karbon salınım miktarı arasındaki ilişkiyi zaman serisi analizi ile incelemektir. Bu inceleme yapılırken kentleşmenin kaçınılmaz sonucu olan karbon emisyon miktarının artışı, nüfus artışı ve elektrik talebindeki artış yıllara göre ve sektörel bazda grafiksel olarak kıyaslanmıştır. Grafiklerden elde edilen sonuçlar tartışılarak Türkiye’de 1990-2017 yılları arasında kentleşme ile elektrik enerjisi talebinin nasıl değiştiği ve daha ağırlıklı hangi sektörlerin bahsi geçen artışa neden olduğu grafiklerden elde edilen sonuçlar neticesinde yorumlanmıştır. Grafiklerden elde edilen sonuçlar göstermektedir ki son 27 yılda Türkiye’de Karbon emisyon miktarı, Nüfus ve Elektrik talebi birbirleriyle paralel olarak artmamaktadır. Özellikle elektrik talebi ve karbon emisyon miktarının artışında bu paralelliğin görülmemesinin sebebi Türkiye’nin son zamanlarda yenilenebilir enerji kaynaklarına verdiği önem neticesindedir.

Anahtar Kelimeler; Kentleşme, Ekonomik büyüme, Enerji tüketimi

The Impact of Urbanization On Energy Consumption and Carbon Emissions in Turkey

ABSTRACT: Turkey's economic development in terms of urbanization, consumption of electricity is a significant pressure on the natural environment. In order to reduce the effects of this pressure in parallel with economic growth, it is necessary to reduce the dependence on foreign sources in energy while reducing the amount of carbon emissions that cause environmental pollution. Therefore, Turkey's economic growth of urbanization in order to continue in a healthy way, the relationship between the amount of energy consumption and carbon emissions need to be better understood. The target to reduce the economic and environmental impacts of economic growth and urbanization with increasing energy needs to the minimum should be to use renewable energy sources efficiently. The aim of this study urbanization in Turkey, the relationship between electricity consumption and carbon emissions is to examine the amount of time series analysis. The increase in the amount of carbon emission, the increase in population and the increase in electricity demand in comparison with years and sectoral basis were compared. discussing the results obtained from the graph are interpreted in how it has changed that and more weight which results results obtained from the graphic industry where the bet is causing the increase of electricity demand with urbanization between 1990-2017 years in Turkey. Graphic shows the results obtained from the last 27 years the amount of carbon emissions in Turkey, the population and electricity demand is increasing in parallel with each other. Especially the rise in demand for electricity and carbon emissions, but not appear as a result of this parallel Turkey's recent emphasis on renewable energy sources.

Keywords: Urbanization, Economic growth, Energy consumption

¹ Gökhan KAHRAMAN (Orcid ID: 0000-0002-8365-2447), Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği, Tunceli, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gökhan Kahraman, e-mail: gokhankahraman@munzur.edu.tr

GİRİŞ

Enerji, toplumsal refah seviyesinin artırılmasında ve bir ülkenin ekonomik kalkınmasında önemli bir role sahiptir. Dünya ile birlikte Türkiye’de yeni buluşların endüstride yoğun olarak kullanılmaya başlandığı Sanayi Devriminin ardından enerji talebi, hızlı bir artış kaydetmiştir. Enerji faktörü günümüzde ekonomik ve sosyal kalkınmanın gerçekleştirilmesi için üretim sürecindeki en temel girdiler arasında kabul edilmektedir. Fakat enerji talebi artışı beraberinde karbon emisyon miktarlarını da artırabilmektedir. Çünkü kentleşme ve beraberinde gelen enerji talebi (Al-mulali vd. 2012)sonucunda karbon emisyon miktarlarının artışı kaçınılmazdır. Bu nedenle karbon emisyon miktarının artışı ile elektrik talebinin artışı arasında bir orantı olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadaki amaç 1990–2017 yılları arasında Türkiye’de çeşitli sektörlerdeki enerji talebi ve karbon emisyonu verilerini inceleyerek yıllar içerisinde nasıl değiştiğini sergilemek ve aradaki ilişkiyi belirlemektir. Nüfus ve sanayileşmeye bağlı olarak Türkiye’de enerji tüketimi, özellikle 1980 sonrasında hızlı bir artış sürecine girmiştir. Ekonominin genel yapısındaki söz konusu değişim daha fazla enerji kullanımını gerektirdiği için özellikle petrol, doğal gaz ve kömür türü fosil yakıtlara olan talep de gün geçtikçe yükselmiştir. Bu durum karbon emisyon miktarlarını yıllar içerisinde artırmıştır.

Şehirleşmenin getirdiği ekonomik büyüme ve bununla ilişkili olarak karbon emisyon miktarları ve elektrik tüketiminin artışı ile ilgili literatürde birçok çalışma yapılmıştır (Wang 2104; Liu 2009; Yao ve Feng 2011, Adams ve Shachmurove 2008). (Bartleet ve Gounder 2010) enerji tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi iki ve daha fazla değişkenli modeller kullanarak incelemişlerdir. Onlar ekonomik büyüme ve enerji tüketiminin birbirleriyle

bütünleşen bir ilişkiye sahip olduklarını tespit etmişlerdir. (Wolde-Rufael 2009)’a göre gelişmekte olan ülkelerde enerji talebindeki artış, gelir artışından kaynaklanmaktadır. Ülkeler kendi halkının artan ihtiyaçlarını karşılamak için daha fazla üretime ihtiyaçları vardır, bu da daha fazla enerji tüketimine yol açar. (Chontanawata vd. 2008) enerji tüketiminin OECD ülkelerinde ekonomik büyümeye neden olduğunu, ancak bunun tersinin OECD üyesi olmayan ülkelerde enerji tüketiminin ekonomik büyümeye neden olmadığını gösterdiler. Onlar enerji tasarruf politikalarının ekonomik büyümede ters etkiye sahip olduklarını da belirttiler. (Işık ve Tuğan 2017) Türkiye’nin bazı illerindeki binalarda optimum yalıtım kalınlığını hesaplayarak enerji tasarrufu açısından değerlendirmişlerdir. (Öztürk 2018) enerji tüketimi-ekonomik büyüme ve elektrik tüketimi-ekonomik büyüme nedensellik bağıntısı literatüründe son gelişmeler hakkında bir anket çalışması yapmıştır ve çalışma sonucunda literatürde bu konu ile ilgili olarak çok fazla çelişkiler olduğunu bildirmiştir. (Altunbaş ve Kapusuzoğlu 2011) enerji tüketimi ile ekonomik büyüme arasında uzun vadeli bir nedensellik bulamamışlardır. (Belloumi 2009), Tunus’ta enerji tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki eşbütünleşmeyi ve çift yönlü nedensel ilişkiyi doğrulamıştır. Türkiye temel enerji kullanımı açısından büyük oranda dışa bağımlı bir konumdadır. Özellikle petrol ve doğal gazda bu bağımlılık daha fazladır. Eğer yeni kaynaklar kullanıma açılmazsa bu bağımlılığın gelecekte de sürmesi beklenmektedir (Oğulata, 2002). Enerji tüketiminde elektrik enerjisi önemli bir paya sahiptir, halen Türkiye’de elektrik tüketimi OECD ülkelerinin seviyesine ulaşamamıştır (Kaygusuz, 2002). (Zhou vd. 2012), kentleşme sürecinin Çin enerji tüketim modelleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. (Chen ve Liu. 2011), Güney Çin’deki Pearl River Deltası’nın şehirlerindeki kentsel arazi kullanımı modelleri

ile enerji tüketimi arasındaki ilişkiyi ampirik olarak tahmin etmeye çalışmışlardır. (Yao. 2011), düşük karbon emisyonlu kompakt kentsel alanın kentsel alanlarda enerji tüketimini azaltmanın en etkili yolu olduğunu öne sürmüştür. (Öztürk ve Acaravcı 2010), Türkiye’de ekonomik büyüme, karbon emisyonları, enerji tüketimi ve istihdam oranı arasındaki uzun dönemli ve nedensel ilişkiyi incelemiştirlerdir. Onlar, enerji tüketimi ve karbon dioksit emisyonlarının kontrol altına alınması gibi enerji koruma politikalarının, Türkiye’nin gerçek üretim büyümesi üzerinde olumsuz bir etkisinin olmayacağını tespit etmişlerdir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Türkiye’de Karbon Emisyon Miktarının Yıllara Göre Değişimi

Dünya nüfusunda yıllar içerisinde yaşanan artış, sanayileşme, şehirleşme gibi faktörler enerji kaynaklarına olan talebi hızla artırmıştır. Başka bir tabirle insanlığın hayatını devam ettirebilmesi için yürüttüğü her faaliyette enerjiye ihtiyaç vardır. Günümüzde enerji, fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere başlıca iki kaynaktan elde edilebilmektedir. Dünyada enerji talebinin büyük bir kısmı petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların bilinçsiz bir şekilde kullanımı sonucu küresel ısınma, çevre kirliliği ve sera gazı gibi pek çok sorun ortaya çıkmıştır. Karbon emisyonu da çevre açısından problem olan gazların başında gelmektedir. Karbon emisyonu, karbonun atmosfere salınması anlamına gelir. Karbon emisyonu aslında sera gazı emisyonunu açıklamaktadır. Sera gazı emisyonları karbondioksit eşdeğerleri olarak elde edildiğinden dolayı, herhangi bir küresel ısınma veya sera gazı etkisi bahsedildiğinde “karbon emisyonu veya karbon salınımı” olarak adlandırılır. Sera gazlarının büyük bir kısmında

karbon molekülü mevcuttur. Kyoto protokolü’nde sera gazı olarak kabul edilen altı gazın dört tanesinde karbon molekülü vardır. Karbon emisyonunun dünya genelinde artmasının başlıca sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Sanayileşme
- Enerji talebinde artış
- Nüfus artışı
- Şehirleşme ihtiyacı
- Ormanların azalması
- Sera gazlarının filtresiz bir şekilde doğaya salınmasıdır.

Yüzdesel olarak bakıldığında ise 1990 yılından 2017 yılına kadar toplam sera gazı emisyonu %135,4 artış göstermiştir. Şekil 1’de Türkiye’de karbon emisyon miktarının yıllara göre değişimi gösterilmektedir[18].

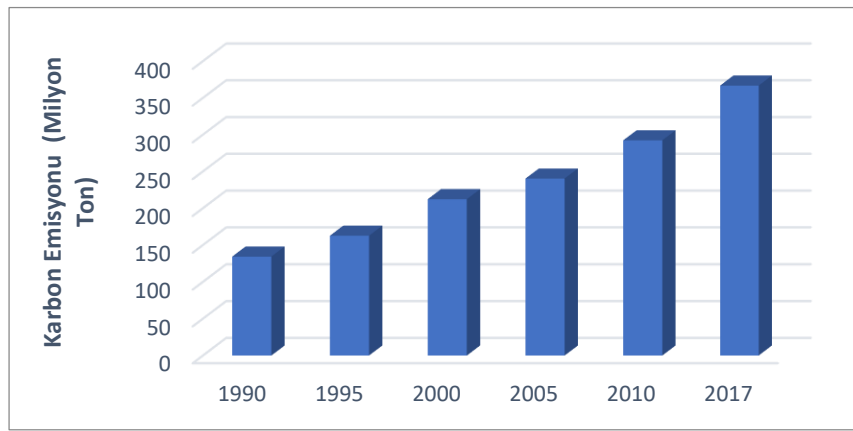
Şekil 2’de Türkiye’de sektörlere göre karbon emisyon miktarının yıllara göre değişimi görülmektedir.

Türkiye’de Enerji Talebinin Yıllar İçerisindeki Değişimi

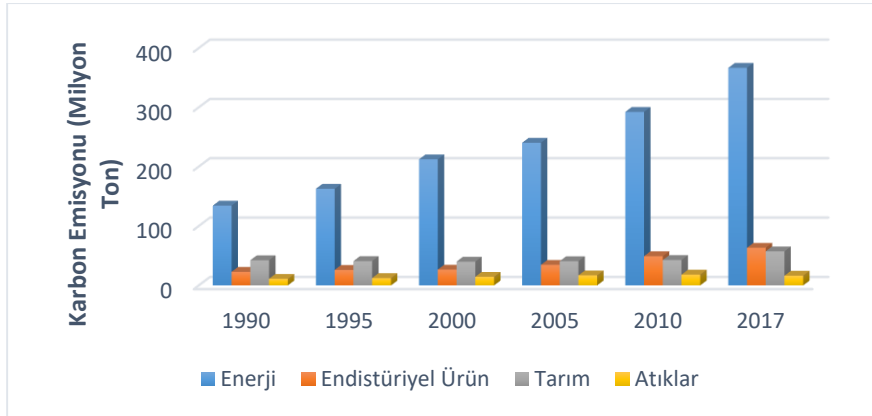
Enerji, ekonomik ve teknolojik gelişmenin itici gücüdür ve bütün ülkeler için büyük önem taşımaktadır. Uzun vadeli enerji talebine çözüm yolları bulabilmek küreselleşen dünyada özellikle Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde sürdürülebilir kalkınmaya doğru ilerlemede büyük bir avantaj sağlamaktadır. Artan enerji talebini karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarını optimum seviyede değerlendirmek ülkelerin öncelikli hedefi olmalıdır. Bu şekilde artan enerji talebi karşılanabileceği gibi aynı zamanda karbon emisyon miktarları da artış göstermeyeceği için gelecek nesillere yaşanabilir bir çevre bırakma ihtimalimiz artacaktır.

Türkiye dinamik ekonomik kalkınmaya ve hızlı nüfus artışına sahip ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye ekonomisi büyüdükçe enerji talebindeki artış kaçınılmazdır. Giderek daha konforlu evler, arabalar, hayatımızı kolaylaştıracak ev aletleri, çeşitli daha fazla üretim kapasitesine sahip fabrikalar enerjiyi günlük hayatta daha fazla kullanmamıza neden olmaktadır. Bu nedenle verimli enerji uygulamaları ve teknolojileri geliştirmek son derece önem arz etmektedir. Enerji kaynakları

arasında elektrik enerjisi, kullanım kolaylığı ülkemizde enterkonekte sistem sayesinde yaygın bir şekilde bulunması, tüm ekonomik ve sosyal yaşamın içerisine yoğun bir şekilde girmiş olması ile dünyada en çok kullanılan enerji türüdür. Dünya ülkelerinde olduğu gibi Türkiye içinde durum aynıdır. Şekil 3’de ülkemizde 1990-2017 yılları arasında elektrik üretiminin nasıl değiştiği görülmektedir [19].



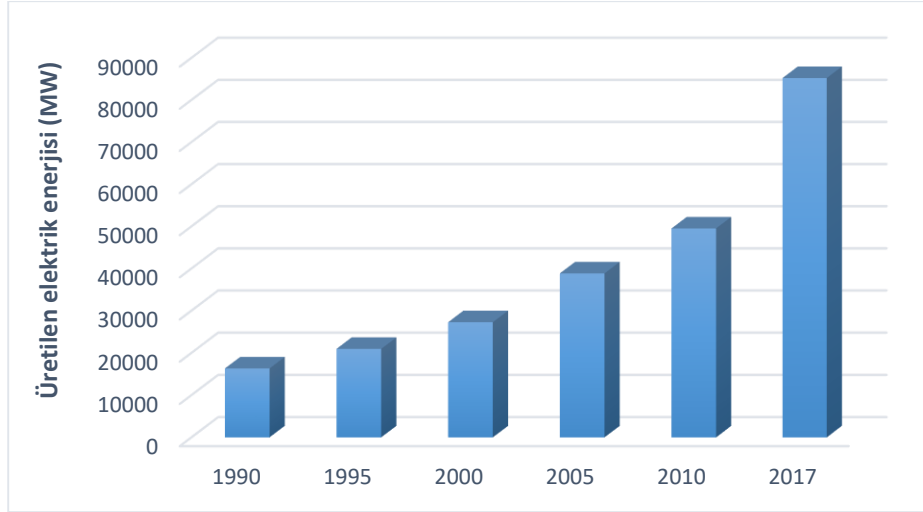
Şekil 1. Türkiye’de karbon emisyon miktarının yıllara göre değişimi



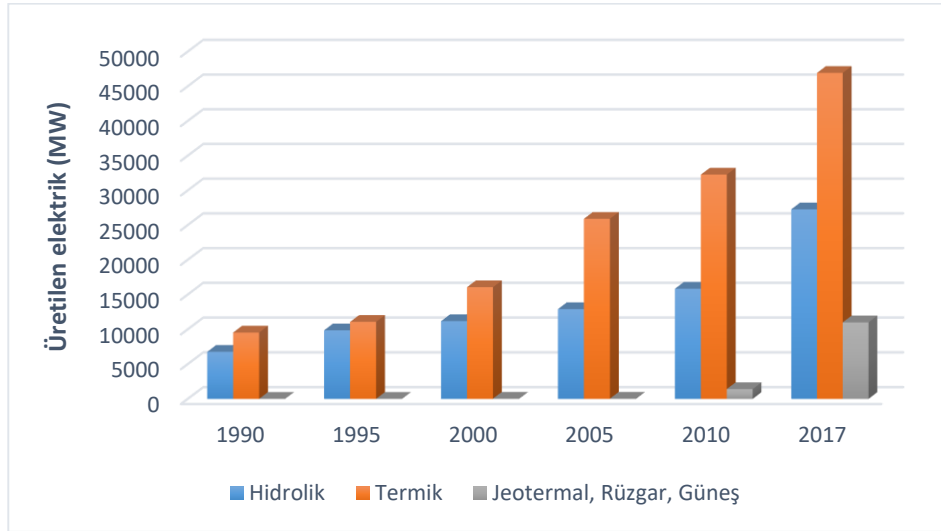
Şekil 2. Türkiye’de sektörel bazda karbon emisyon miktarının yıllara göre değişimi

Şekil 3’te görüldüğü gibi ülkemizde 1990 yılında 16.317,6 MW enerji üretilirken 2017 yılında bu rakam 78.497,4 MW değerine ulaşmıştır. 27 yılda yaklaşık enerji üretiminin 5

kat arttığı görülmektedir. Üretilen bu enerjinin birincil enerji kaynaklarına dağılımı Şekil 4’te gösterilmektedir.



Şekil 3. Türkiye’de elektrik üretiminin yıllar içerisindeki değişimi

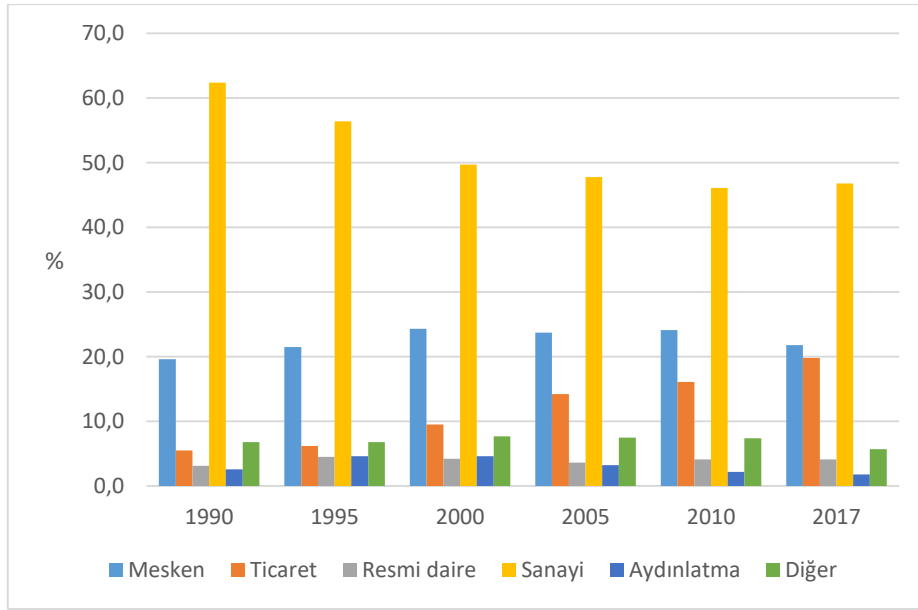


Şekil 4. Türkiye’de elektrik üretiminin birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı

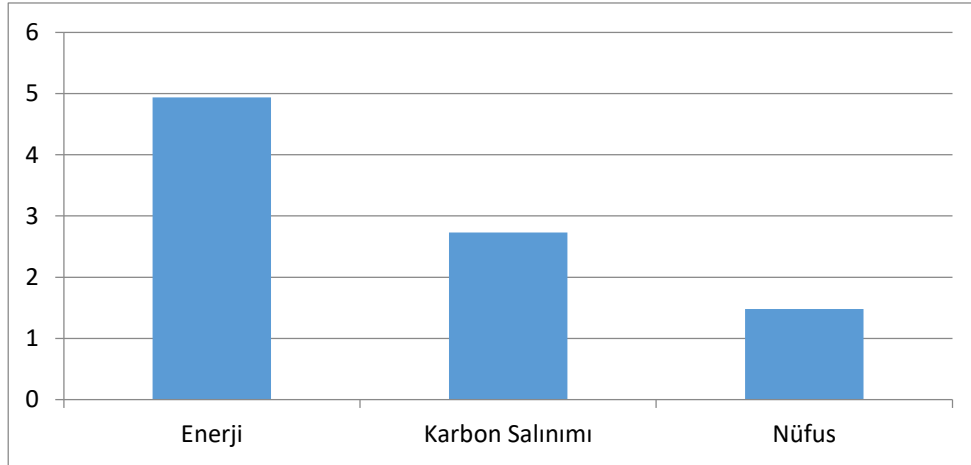
Şekil 4’de görüldüğü üzere yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimimiz kayda değer bir şekilde artmıştır özellikle jeotermal, güneş ve rüzgar enerjisi gibi çevreye zararı olmayan kaynaklardan üretilen enerji 2005 yılından 2017 yılına kadar yaklaşık 200 kat artış göstermiştir bu rakam çok memnun edici bir durum olup Türkiye’nin yenilenebilir enerji potansiyeline göre hala yeterli miktarda değildir. Bunun yanında termik santrallerden elde ettiğimiz enerji özellikle 1990-2017 yılları

arasında yaklaşık 4,6 kat artmıştır ve buda ülkemizde karbon salınım miktarını önemli bir şekilde artırmaktadır. Gelişen dünyada ve Türkiye’de gelecekte mevcut birincil enerji kaynaklarının yeterli olamayacağı dikkate alınırsa mevcut enerji kaynaklarından optimum şekilde yararlanılması gerekmektedir.

Türkiye’de üretilen enerjinin yıllar içerisindeki değişimine karşı tüketilen enerjinin sektörlere göre nasıl değiştiği şekil 5’te görülmektedir.



Şekil 5. Türkiye’de elektrik tüketiminin sektörlere göre dağılımı



Şekil 6. Türkiye’de yıllara göre elektrik tüketimi, karbon salınımı ve nüfus arasındaki ilişki

Şekil 5’te görüldüğü gibi Türkiye’de enerji tüketiminde en büyük payı sanayi almaktadır ve ikinci sırada meskenler gelmektedir. Sanayinin ihtiyaç duyduğu elektrik talebi yüzdesel olarak düşüş göstermesine rağmen meskenlerde yüzdesel olarak artış görülmektedir. Bu olay direk nüfus artışı ve sosyal yapının değişimi ile irtibatlandırılabilir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Türkiye’de karbon emisyon oranı ve elektrik üretim-tüketim ile ilgili verilen grafikler bir araya getirildiğinde durum daha net

anlaşılmış olacaktır. Şekil 6’da Türkiye’de 1990-2017 yılları arasında Karbon salınım miktarı, enerji tüketimi ve nüfus arasındaki ilişki görülmektedir.

Şekil 6’da verilen grafikte 1990-2017 yılları arasında Türkiye’de elektrik tüketimi, karbon salınımı ve nüfus arasındaki ilişki görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, enerjideki talep, karbon salınım miktarının yaklaşık iki katıdır. Bu farkın sebebi ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarının artan enerji talebini karşılamada etkin bir seviyeye gelmiş olmasıdır. Nüfus oranındaki artış ise grafikten

görüldüğü gibi enerji talebini ve karbon salınım miktarını etkilemekte fakat nüfusun direk olarak bu faktörler üzerinde etkili olmadığı görülmektedir.

SONUÇ

Bir ülkenin ekonomik gelişimi ile enerji talebi arasındaki ilişki önemli bir konudur ve birçok ekonomik, sosyal ve teknolojik analizi içermektedir. Bu çalışmada; 1990-2017 yılları arasında karbon salınımı ve enerji üretim ve tüketimindeki artış incelenerek aynı yıllar arasında nüfus artışı ile kıyaslanmıştır. 27 yıllık süreçte karbon salınımının yaklaşık 2,35 kat arttığı, elektrik talebinin yaklaşık 4,93 kat arttığı, elektrik üretiminin 4,81 kat arttığı ve buna karşı nüfusun 1,47 kat arttığı görülmüştür. Bu rakamlar değerlendirildiğinde elektrik talebi ile elektrik üretiminin paralellik gösterdiği ve nüfus artışından bağımsız olduğu görülmektedir. Ayrıca karbon emisyon miktarının enerji üretimi artışı ile paralellik göstermediği bunun sebebinin de enerji üretimi artışında yenilenebilir enerji miktarında çok önemli bir artış olmasıdır. Bu sonuçlar göstermektedir ki Türkiye’nin güvenilir, sürekli, kaliteli, çevreye zararlı etkisi azaltılmış, yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelini optimum bir şekilde kullanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Adams, F.G., Shachmurove, Y., 2008. Modeling and forecasting energy consumption in China: implications for Chinese energy demand and imports in 2020. *Energy Economics* 30 (3), 1263–1278.

Altunbas Y., Kapsuzoglu A., (2011). The Causality Between Energy Consumption and Economic Growth in United Kingdom, *Economic Research*, 24,2, 60-67.

Bartleet M., Gounder R., (2010). Energy consumption and economic growth in New Zealand: Results of trivariate and multivariate models, *Energy Policy*, 38, 7, 3508-3517.

Belloumi M., (2009). Energy consumption and GDP in Tunisia: Cointegration and causality analysis, *Energy Policy*, 37, 7, 2745-2753.

Chen Y., Liu X., (2011). Estimating the relationship between urban forms and energy consumption: A case study in the Pearl River Delta, 2005–2008, *Landscape and Urban Planning*, 102, 1, 33-42.

Chontanawata J., Hunta L.C., Pierseb R., (2008). Causality Between Energy Consumption and Economic Growth in OECD and Non-OECD Countries: A Panel Data Approach, *International Association for Energy Economics*,

Işık E., Tuğan V.,(2017) Tunceli, Hakkâri ve Kars İllerinin Optimum Isı Yalıtım Kalınlığının Hesaplanması, *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 3, 2, 50-57.

Kaygusuz K., (2002). Environmental impacts of energy utilisation and renewable energy policies in Turkey, *Energy Policy*, 30, 8, 689-698.

Liu, Y.B., 2009a. Exploring the relationship between urbanization and energy consumption in China using ARDL (autoregressive distributed lag) and FDM (factor decomposition model). *Energy* 34, 1846–1854.

Ogulata R.T., Ogulata S.N., (2002). Solae energy potential in Turkey, *Energy sources*, 24, 12, 1055-1064.

Ozturk I., Acaravci A., (2010). CO₂ emissions, energy consumption and economic growth in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 9, 3220-3225.

- Yao M., Feng X., (2011). The development of low- carbon vehicles in China, *Energy Policy*, 39, 9, 5457-5464.
- Yao, Y.L., 2011. Energy Consumption and Space Density in Urban Area. 2010 International Conference on Energy, Environment and Development (Iceed2010) 5, 895–899.
- Zhou, W., Zhu, B., Chen, D., Griffy-Brown, C., Ma, Y., Fei, W., 2012. Energy consumption patterns in the process of China's urbanization. *Population and Environment* 33 (2–3), 202–220.
- Wang Q., (2014). Effects of urbanisation on energy consumption in China, *Energy Policy*, 65, 332-339.
- Wolde-Rafuel Y., (2009). Energy consumption and economic growth: The experience of African countries revisited, *Energy Economics*, 31, 2, 217-224.
- <https://www.iklimhaber.org/turkiye-sera-gazi-emisyon-istatistiklerine-yakin-bakis/>(Erişim Tarihi:01.04.2019)
- www.tuik.gov.tr (Erişim Tarihi:01.04.2019)

Van İli Trafik Kaynaklı Hava Kirleticilerinin Emisyon Envanteri

Ahmet YAKIN^{1*} Rasim BEHÇET²

ÖZET: Teknolojideki ilerlemeler, insanların yaşamlarına birçok kolaylık sunarken diğer yandan insanların ortak kullanım alanı olan çevrede geri getirilmesi zor, hatta imkânsız olan tahribatlara yol açmaktadır. Çevre kirliliği, birçok faktörden oluşmasına rağmen, çevreye en fazla zarar veren faktörlerin başında; taşıt kaynaklı çevre kirliliği gelmektedir. İçten yanmalı motorlardan kaynaklanan hava kirleticilerinin belirlenmesi, insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkilerinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada Van ilini çevreleyen yollarda taşıt sayımları yapılarak trafik yoğunluğu belirlenmiştir. Trafik kaynaklı hava kirleticilerinin (CO, NO_x, PM, VOC) “EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook” emisyon faktörleri kullanılarak, emisyon envanteri çıkarılmıştır. Böylece Van iline etki eden emisyon miktarları belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarından elde edilen verilere göre atmosfere verilen toplam emisyon miktarları içindeki CO miktarı 442.78 ton yıl⁻¹, NO_x miktarı 83.01 ton yıl⁻¹, PM miktarı 8.01 ton yıl⁻¹ ve VOC miktarı 70.41 ton yıl⁻¹ şeklinde yaklaşık olarak bulunmuştur. Önlem alınmadığı takdirde ildeki kirlilik canlıların hayatını olumsuz yönde etkileyerek çevre ve insan sağlığı üzerinde telafi edilemeyecek sonuçlar meydana getirmesi muhtemeldir.

Anahtar Kelimeler: Van, Motorlu Taşıtlar, Hava Kirliliği, Emisyon Envanteri

Emission Inventory of Air Pollution Based on Traffic in Van Province

ABSTRACT: While the advances in technology offer many conveniences to people's lives, on the other hand they lead to difficult or even impossible damage that can be brought back to people's common uses. Although environmental pollution consists of many factors, the factors that cause damage to the environment most is the vehicle based environment pollution. Determination of air pollutants from internal combustion engines is of great importance due to their negative effects on human health and the environment. In this study, traffic density was determined by vehicle counted on the roads surrounding the province of Van. The emission inventory of the airborne air pollutants (CO, NO_x, PM, VOC) was extracted by using “EMEP / EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook” emission factors. Thus, the amount of emission affecting the province of Van was determined. According to the data obtained from the study results, the total emission amount given to the atmosphere was found to be approximately CO 442.78 ton year⁻¹, NO_x 83.01 ton year⁻¹, PM 8.01 ton year⁻¹ and VOC 70.41 ton year⁻¹. Unless the precautions are taken, pollution in the province will affect the life of living organisms negatively and create irretrievable results on the environment and human health.

Keywords: Van, Motor Vehicles, Air Pollution, Emission Inventory

¹ Ahmet YAKIN (Orcid ID: 0000-0002-6897-3066), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Van, Türkiye

² Rasim BEHÇET (Orcid ID: 0000-0001-6716-2811), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet YAKIN, e-mail: ahmetyakin@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzde sanayileşmenin ilerlemesi, nüfusun hızlı bir şekilde artması, doğal kaynakların bilinçsiz bir şekilde kullanılması, endüstrileşmenin hızlı bir şekilde artması, ekolojik dengeyi bozmakta beraberinde çevre kirliliğini de getirmektedir.

Hava kirliliği canlıların sağlığını olumsuz yönde etkilemekte kirlilik normalin üzerindeki miktar veya yoğunluğa ulaştığında havanın doğal bileşimi bozulmaktadır. Fosil kökenli yakıtların hem ısınma amaçlı olarak kullanılması hem de taşıtlarda yakıt olarak kullanılması hava kirliliğine sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak doğayı olumsuz yönde etkilemektedir. Taşıtlardan kaynaklanan kirlilik özellikle yakıtın tam olarak yakılamaması yani eksik yanmadan kaynaklanmakta bunun sonucu olarak atmosfere zararlı gazlar verilmektedir.

Trafiğin sebep olacağı çevre etkilerinin başında, gürültü ve hava kirliliğini sayabiliriz. Gürültü taşıtların motorlarından, egzozlarından ve süspansiyonlarından kaynaklanmaktadır. Gürültü insan yaşamıyla iç içe olması sebebiyle hem çevre açısından hem de insanların sağlığı açısından olumsuz etkiler meydana getirmektedir. Trafiğin olumsuz çevre etkilerinden bir diğeri hava kirliliğidir. Hava kirliliği canlıların içinde yaşadığı ortamı oluşturan en önemli parametreler den biridir. Benzinli ve dizel araçların egzoz gaz emisyonları, hava kirliliğine neden olan kaynakların başında gelmektedir. Bu kirli emisyonlar nedeni ile hava kirlenmekte ve canlıların sağlığı olumsuz yönde etkilenmektedir. Ayrıca kişiler üzerinde fizyolojik ve psikolojik olarak olumsuz etki oluşturacak diğer bir faktörde görsel kirliliktir.

Emisyon bir yakıtın içten yanmalı motorlarda yanması sonucu açığa çıkan çevreye zararlı gazlardır. Emisyon gazları şunlardır; CO (karbonmonoksit), CO₂ (karbondioksit), HC (hidrokarbon), O₂ (oksijen), NO_x (azotoksitler),

PM (partikül madde) gibi açığa çıkan bu emisyonlar nedeniyle çevre kalitesi düşmekte ve canlıların sağlığı tehlikeye girmektedir. Emisyon envanteri, hava kirliliğinin tahmin edilmesidir. Emisyon envanteri, verilen bir coğrafi alan içerisindeki spesifik kaynaklardan atılan kirlitici emisyonlarının ve belirli bir zaman periyodu (yıl, gün vb.) için hesaplanan emisyon hızlarının detaylı olarak listelenmesidir.

Trafiğin yoğun olduğu kent merkezlerinde, taşıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonları olarak, HC %26.2'sinden, CO %43.9'undan, NO %41.0'inden ve havada asılı partikül madde (PM) emisyonlarının %16.4 ünden sorumludur (EEA, 2007).

Taşıtların atmosfere verilen emisyonların başlıca üç kaynağı bulunmaktadır; Birincisi motorun çalışma sıcaklığına gelinceye kadar geçen sürede atmosfere atılan emisyonlar, ikincisi yakıt deposu ve motor arasındaki buharlaşma emisyonu, üçüncüsü motor çalışma sıcaklığına geldikten sonra oluşan emisyonlardır. Bir taşıtların egzoz emisyonları, tüm emisyonların %65-85'ini oluşturduğu görülür. Egzoz sistemi haricinde oluşan diğer önemli emisyon kaynakları; karbüratör %5-10, karter havalandırma %18-22, yakıt tankı %5-7'dir (Ergeneman ve ark., 1998).

Taşıtların atmosfere verilen emisyonların zararları incelendiğinde;

CO emisyonu genellikle, egzoz gaz sıcaklığının düşük olması ve yakıtın tam olarak oksijenle reaksiyona girememesinden oluşur ve türbülans yoğunluğu da CO oluşumundaki önemli faktörlerden biridir. CO emisyonun insan vücuduna geçtikten sonra kandaki hemoglobinle birleşerek oksijen taşınımını azaltır. Böylece uyku problemleri, felç ve öğrenme yeteneğinin zayıflamasına yol açar (Agarwal ve ark., 2006).

Zehirli egzoz emisyonları arasında olan HC emisyonları, yakıt sistemindeki buharlaşmadan meydana gelmekte ve yanmaya

tam olarak girememesinden kaynaklanmaktadır (Pulkrabek W.W, 2010).

PM emisyonları, gaz fazında meydana gelen ağır hidrokarbonların içten yanmalı motorlarda karışımın zengin olduğu bölgelerde, yüksek sıcaklık altında yoğunlaşarak birleşmesiyle meydana gelmektedir (Challen B, Baranescu R, 1999).

NO_x emisyonları, akciğerlerin zarar görmesine ve neticesinde solunum yolu rahatsızlıklarına sebep olmaktadır (Amin N, 2009).

EGR (Exhaust Gaz Recirculation) kullanılan, içten yanmalı dizel motorlarında aynı zamanda yakıt olarak da biodizel kullanıldığında, NO_x ve dumanın azaldığı görülmüştür (Agerwal ve ark., 2006).

Taşıt kaynaklı emisyon envanteri ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde:

Sapanca Gölü çevresinde yapılan çalışmada, Sapanca Gölündeki kirliliğe sebep olan karayolu kaynaklı taşıt emisyon miktarları belirlenmiştir. Çalışmada bir hafta boyunca atmosfere verilen toplam emisyon miktarları PM 2 ton, NO_x 41 ton, CO 84 ton, VOC(Volatile Organic Compound) 14 ton olarak bulunmuştur (Demirel ve Ateş, 2017).

İzmir kent merkezinde trafik kaynaklı hava kirliliği, saatlik, günlük ve mevsimsel değişimlerin incelenmesi sonucunda, gerekli hesaplamalar yapılarak emisyon envanteri çıkarılarak, 2007 yılında atmosfere verilen emisyon miktarları; CO 5607 ton, PM₁₀ 104 ton, NO_x 2502 ton, SO₂ 340 ton, NMVOC 772 ton olarak hesaplanmıştır (Elbir ve ark., 2010).

Gaziantep ilinin trafik kaynaklı hava kirliliğinin belirlenmesi için yapılan çalışmada, emisyon miktarları belirlenerek ilin kirlilik haritası oluşturulmuştur. Çalışma sonucunda kirlenici emisyonlar sınır değerler kapsamında değerlendirilmiştir (Cuci ve Polat, 2015).

Çorlu ilçesinde motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyon envanterinin

hesaplanmasında trafiğin yoğun olduğu 4 caddede yapılan ölçümler ve hesaplamalar neticesinde dört cadde için toplam, PM 0.21 ton yıl⁻¹, NO_x 5.01 ton yıl⁻¹, CO 5.58 ton yıl⁻¹, HC 0.41 ton yıl⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Ünsal ve ark., 2015).

Çin'de 2004-2030 arasında yakıt tüketimi ve taşıt tipine bağlı olarak emisyon envanteri oluşturulmuştur. 2030 yılına kadar emisyon miktarlarında CO için %467.52, VOC için %61.44, NO_x için %8.31, PM₁₀ için %78.35 oranında artış olacağı tahmin edilmektedir (Zhanga ve ark., 2008).

Güney İtalya'da trafik kaynaklı ağır metallerin envanter çalışmasında CO, NO_x, VOC, PM₁₀ emisyonlarının envanteri oluşturulmuştur (Lodice ve ark., 2016).

Portekiz'de trafik kaynaklı zararlı taşıt emisyonlarının hesaplanmasında VSP/EMEP metodu ile hesaplanmış, trafik hızının 50 km/h ten az olduğu ve günlük zararlı taşıt emisyonlarının şehir merkezinin diğer bölgelerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Borrego ve ark., 2016).

İtalya'da 2001 yılında COPERT III modeli kullanılarak, trafik kaynaklı zararlı taşıt emisyonları envanteri hazırlanmış toplamda zararlı emisyon miktarları, CO için 79.520 ton, NO_x için 19.380 ton, NMVOC için 11.547 ton ve PM için 1867 ton olarak bulunmuştur (Bellasio R, 2007).

Türkiye'nin yüz ölçüm olarak altıncı büyük ili olan Van, Ocak 2019 itibarıyla motorlu karayolu taşıt sayısı 79180 adettir (Anonim, 2019).

Bu çalışmada taşıt kaynaklı, Van ili emisyon envanteri hesaplanarak, Van'ın taşıt kaynaklı hava kirliliği bulunacaktır. Hava kirliliğinin azaltılması için çözüm önerileri belirtilecektir.

yakıt türüne göre günlük olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda EMEP/EEA emisyon faktörleri kullanılarak emisyon envanteri çıkarılmıştır.

$$E = EF \times A \quad \dots \quad (1)$$

$$E = EF \times A \times FC \quad (2)$$

Burada, E emisyon miktarı (g), EF emisyon faktörü (g/km), A taşıt aktivitesi (km), FC yakıt tüketimi (g-yakıt/km) ve EF bulk emisyon faktörü ($\mu\text{g}/\text{kg-yakıt}$)'dür.

Taşıt emisyonları hesaplanırken, emisyon faktörleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda, taşıt kaynaklı emisyon olarak NO_x , CO, PM, VOC emisyonları için ayrı ayrı hesaplamaları yapılmıştır. Emisyon faktörleri, taşıt aktivitesi başına oluşan kirlenici emisyon miktarı veya taşıtlarda kullanılan yakıtın kütlesi başına kirlenici miktarı olarak tanımlanır (Çetin ve ark., 2006).

Çizelge 1. CORINAIR Emisyon Faktörleri ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{-yakıt}^{-1}$) (EEA 2007).

	CO	NO_x	VOC	PM
Benzinli otomobil	221.70	28.39	34.41	0
Dizel otomobil	12.66	11.68	3.73	4.95
Benzinli hafif ticari taşıt	305.63	26.58	32.61	0
Dizel hafif ticari taşıt	15.94	20.06	2.08	4.67
Otobüs	15.71	49.18	4.13	2.15
Motosiklet	691.76	4.82	114.71	0

Çizelge 2. Km başına yakıt tüketim miktarları (g-yakıt km^{-1}) (EEA 2007).

	Otomobil	Hafif ticari	Otobüs	Kamyon	Motosiklet
Benzin pre-euro	77	85	-	-	37
Benzin euro1	66	100	-	-	-
Dizel pre-euro	63	89	366	182	-
Dizel euro1	55	90	-	-	-

BULGULAR VE TARTIŞMA

Taşıt sayımlarında, karayolları tarafından yollara döşenen pnömatik hortumlar kullanılmakta hortumlara gelen basınçlar sayesinde taşıt sayımları yapılarak ve taşıt uzunluğuna göre de taşıt sınıflandırmaları yapılmaktadır. Günümüzde kullanılan taşıtlar fosil yakıtlı olduğu için taşıt kaynaklı hava kirliliği, yakıtın tam yanmaması veya eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. Hava kirliliğinde taşıtların rolü de büyük orandadır. Egzoz emisyonunu azaltıcı sistemlerin taşıtlarda

kullanılması, taşıt kaynaklı egzoz emisyonunu belli bir oranda düşürmektedir. Egzoz emisyonları taşıtların tipine, kullandığı yakıtta, taşıt hızına bağlı olarak atmosfere salınmaktadır. Bunun neticesinde doğa ve canlılar zarar görmektedir. Çalışma bölgesi olan Van Organize Sanayi ve Van Bölge Araştırma Hastanesi için CORNAIR Emisyon Faktörleri ve kilometre başına yakıt tüketim miktarları kullanılarak yukarıda verilen emisyon formülleri ile emisyon hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar neticesinde, aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 3. Taşıt sayımları yapılan bölgeler (Anonim, 2018).

Organize Sanayi Ayrımı						
Otomobil	Kamyonet	(Minibüs+hafif ticari)	kamyon	Otobüs	Treyler	Toplam
14700	3573		1826	220	602	20921
Edremit Havaalanı Ayrımı						
Otomobil	Kamyonet	(Minibüs+hafif ticari)	kamyon	Otobüs	Treyler	Toplam
18026	1778		479	82	492	20857

Organize Sanayi ayrımı ve Edremit havaalanı ayrımı olmak üzere iki farklı bölge için taşıt sayımları dikkate alınmış ve otomobillerin %75 inin benzinli olduğu varsayılarak her iki yönde geçen toplam taşıt miktarı Çizelge 3'te verilmiş ve bu miktarlar baz

alınarak Van ilinin emisyon envanter hesaplamasında, toplam emisyonların, aritmetik ortalaması alınmış ve emisyon değerleri yaklaşık olarak hesaplanarak Çizelge 4 ve Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. Emisyon Miktarları (kg/gün), Organize Sanayi Bölgesi

	Otomobil (Benzinli)	Otomobil (Dizel)	Hafif Ticari Taşıt	Otobüs	Kamyon	Trey	Toplam
CO	1030.43	16.04	22.04	6.92	29.00	9.56	1113.99
NO _x	131.95	14.80	20.33	21.68	36.49	12.03	237.28
VOC	160.00	4.72	6.49	1.82	3.78	1.24	178.05
PM	0.00	6.27	8.61	0.94	8.49	2.80	27.11

Çizelge 4'te görüldüğü gibi Van ili organize sanayi bölgesinde taşıt sayısına göre, yapılan emisyon hesaplamalarında binek taşıt sayısının diğer taşıtlara göre fazla olmasından dolayı binek taşıtların emisyon miktarları diğer taşıtlara göre yüksek çıkmıştır. En yüksek emisyon miktarı CO, ardından NO_x emisyonu, VOC (Volatile Organic Compound) emisyonu ve en düşük emisyon ise PM emisyonudur.

Çizelge 4'te benzinli otomobillerde, CO emisyonu toplam emisyonların %92'sini oluştururken, dizel otomobillerde ise %1'ini oluşturmaktadır. Bunun sebebi dizel otomobil

sayısının az olmasından kaynaklanmaktadır. Otobüslerin CO oranına baktığımızda %0.6'dır. Kamyonların CO emisyonuna baktığımızda ise toplam CO emisyonununun %2'sini oluşturmaktadır. NO_x emisyonuna baktığımızda, Otobüsler toplam NO_x emisyonunun %9'unu, kamyonlar %15'ini, dizel otomobiller toplam NO_x emisyonunun %6'sını, benzinli otomobillerde ise bu oran %55'tir. PM emisyonuna baktığımızda kamyonlar toplam PM emisyonununun %31.3'ünü oluşturmaktadırlar. Benzinli araçlarda egzoz emisyonu olarak PM emisyonu olmadığından sıfırdır.

Çizelge 5. Emisyon Miktarları (kg/gün), Bölge Araştırma Hastanesi

	Otomobil (Benzinli)	Otomobil (Dizel)	Hafif Ticari Taşıt	Otobüs	Kamyon	Trey	Toplam
CO	1263.60	19.67	10.96	2.58	7.60	7.81	1312.22
NO _x	161.80	18.15	10.11	8.08	9.57	9.83	217,54
VOC	196.12	5.79	3.23	0.67	0.99	1.01	207.81
PM	0.00	7.69	4.28	0.35	2.22	2.28	16.82

Van ili Bölge Eğitim ve Araştırma Hastanesi bölgesinde taşıt sayısına göre yapılan emisyon hesaplamalarında, Organize Sanayi Bölgesinde olduğu gibi, binek taşıt sayısının diğer taşıtlara göre fazla olmasından, binek taşıtların emisyon miktarları diğer taşıtlara göre yüksek çıkmıştır. En yüksek emisyon miktarı CO, ardından NO_x emisyonu, VOC emisyonu ve en düşük emisyon ise PM emisyonudur. En düşük emisyon miktarı, hem organize sanayi, hem de

Bölge Araştırma Hastanesi bölgesinde taşıt sayısı en düşük olan otobüslere aittir (Çizelge 5).

SONUÇ

Taşıtlardan kaynaklanan hava kirleticileri olarak CO, NO_x, PM, ve VOC olmak üzere dört kısma ayrılabilir. Bunların hesaplanmasında EMEP/EEA emisyon faktörleri kullanılarak, emisyon envanteri çıkarılmıştır. Van ilinde etkili olan emisyon miktarları belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarında elde edilen veriler dikkate

alındığında atmosfere verilen toplam emisyon miktarları içerisindeki CO emisyonlarının payı 442,78 ton yıl⁻¹, NO_x emisyonlarının payı 83.01 ton yıl⁻¹, PM emisyonlarının payı 8.01 ton yıl⁻¹ ve VOC emisyonlarının payı 70.41 ton yıl⁻¹ yaklaşık olarak bulunmuştur.

Taşıtlardan kaynaklı egzoz emisyonlarının azaltılması için farklı tür yöntemler kullanılmakla birlikte, taşıtlarda emisyon azaltıcı yeni teknolojik sistemleri kullanmak gerekmektedir. Şehir içi trafiğinde toplu taşıma araçları tercih edilmelidir. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenerek olmasından dolayı bunlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakların taşıtlarda kullanılması küresel çevre kirliliğini azaltarak daha temiz ve sağlıklı bir yaşam ortamı sağlayabilir. Ayrıca Güneş enerjili, hibrit ve elektrikli araçların kullanımı teşvik edilerek çevre kirliliği azaltılabilir

KAYNAKLAR

- Agarwal D, Sinha S, Agarwal A.K, 2006. Experimental investigation of control of NO_x emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renewable energy*, 31:2356-2369
- Amin N, 2009. Reducing emissions from private cars: Incentive measures for behavioural changes. *United nations environment programme*, 7-9.
- Anonim, 2008. Türkiye Cumhuriyeti Karayolları Genel Müdürlüğü, "2007 Trafik ve Ulaşım Bilgileri".
- Anonim, 2018. Van Karayolları Genel Müdürlüğü 11. Bölge Müdürlüğü Kayıtları, Van
- Anonim, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu Motorlu Kara Taşıtları Sayısı, <http://www.oyder-tr.org/Content/document/raporlar/tuik-motorlu-kara-tasitlari-ocak-2019-tablolar.xls> (Erişim Tarihi:21/03/2019)
- Bellasio R, Bianconi R, Corda G, Cucca P, 2007. "Emission inventory for the road transport sector in sardinia (İtaly)", *Atmospheric environment*, no.41, p.677-691
- Borrego C, Amorim J.H, Tchepel O, Dias D, Rafael S, E. Sa, Pimentel C, Fontes T, Fernandes P, Pereira S.R, Banderia J.M, Coelho M.C, 2016. "Urban scale air quality modelling using detailed traffic emissions estimates". *Atmospheric environment*, no.131, p.341-351
- Challen B, Baranescu R, 1999. diesel engine reference book 2nd ed. Butterworth- Heinemann, Oxford, 479-480.
- Cuci Y, E Polat E, 2015. "Gaziantep'in trafik kaynaklı hava kirliliğinin Belirlenmesi" *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Journal of Engineering Sciences*, 18(2), 1-11
- Çetin S, Karademir A, Pekey B, Ayberk S, 2006. "Kocaeli ilinde trafik kaynaklı hava kirleticilerinin emisyon envanteri", *Kocaeli Özelinde Büyükşehirlerin Kentsel Yapılaşma ve Ulaşım Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, Türkiye, 28-30 Haziran
- Demirel H, Ateş A, 2018. "Sapanca Gölü Çevresinde Karayolu Trafikinden Kaynaklanan Hava Kirleticilerinin Emisyon Envanteri" *Sakarya University Journal of Science*, 22(2):150-158
- EEA (European Environment Agency), 2007. "EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook-2006"
- Elbir T, Bayram A, Kara M, Altıok H, Seyfioğlu R, Ergün P, Şimşir S, 2010. "İzmir Kent Merkezinde Karayolu Trafikinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin İncelenmesi" *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12 (1): 1-17
- Ergeneman M, Mutlu M, Kutlar O A, Arslan H, 1998. "Taşıt Egzozundan Kaynaklanan Kirleticiler", İstanbul, Birsen Yayınevi, Pp112
- Lodice P, Adamo P, Capozzi F, Di Palma A, Senatore A, Spagnuolo V, Giordano S, 2016. "Air pollution monitorin using emission inventories combined with the moss bag approach", *Science of total environment* no.541,p.1410-1419
- Pulkrabek W.W, 2010. *Engineering fundamentals of the internal combustion engine*. Prentice hall, new jersey.
- Ünsal D, K Erdoğan, H, Bahçacı B, Bulut M, Söyler G, Cokay B, Fıçıcı M, H Tecer L, 2015. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyon envanterinin hesaplanması: Çorlu ilçesi örneği. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrol Sempozyumu*, 7-9 Ekim 2015, İzmir.
- Zahanga Q, Xua J, Wanga G, Tiana W, Jiangb W, 2008. "Vehicle emission inventories projection based on dynamic emission factors : a case study of hangzhou, china", *atmospheric environment*, no.42, p.4989-5002.

CFRP/Al İstifli Delmede Matkap Uç Açısının İtme Kuvveti (F_z) ve Takım Aşınması Üzerine Etkilerinin Araştırılması

Erman AYDIN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada günümüz askeri ve sivil havacılık endüstrisinde yoğun olarak kullanılmakta olan CFRP/Al istifli yapının farklı matkap uç açıları ile delinebilirliği araştırılmıştır. Delme işlemleri 30° helis açılı ve 120°-130°-140° farklı uç açısındaki kaplamasız karbür matkaplar ile doğrudan delme yönteminde, 50m dk⁻¹ sabit kesme hızı, 0.05mm dev⁻¹ ilerleme değerlerinde kesme sıvısı kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Delme işlemleri neticesinde elde edilen F_z değerleri ve matkaplardaki aşınmalar incelenmiştir. Kaplamasız karbür matkaplar talaş yapıları bakımından benzer sonuçlar verirken itme kuvveti değerleri 130° uç açılı matkapta daha düşük elde edilmiştir. Daha düşük kuvvetlerde gerçekleşen delme işlemlerinde, matkap aşınmaları da daha az meydana gelmiştir. Çalışma neticesinde kaplamasız karbür 130° uç açılı matkabın doğrudan delme yönteminde CFRP/Al istifli yapının delinmesinde hem takım aşınması hem de F_z bakımından 120° ve 140° uç açılı matkaplara kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Al7075, CFRP, CFRP/Al delme, itme kuvveti, takım aşınması

Investigation of the Effects of Drill Point Angle on Thrust Force (F_z) and Tool Wear in CFRP/Al Stacked Drilling

ABSTRACT: In this study, the drillability of CFRP/Al stacked structure, which is widely used in military and civil aviation industry, has been investigated with different drill point angles. Drilling operations were performed by direct drilling method with uncoated carbide drills, 30° helix angle and 120°-130°-140° point angles. The experiments were carried out at constant cutting speed of 50 m min⁻¹ and 0.05 mm rev⁻¹ feed without using cutting fluid. Thrust force (F_z) values and tool wear values obtained during drilling operations were examined. Uncoated carbide drills gave similar results in terms of chip structure, while thrust values were lower in 130° point angle drill. In drilling operations at lower thrust forces, tool wear was also occurred less. As a result of the study, it was seen that the uncoated carbide 130° point angle drill compared to 120° and 140° point angle drills has the best results in both thrust force and tool wear in drilling of CFRP/Al stacked structure in this experimental conditions.

Keywords: Al7075, CFRP, CFRP/Al drilling, thrust force, tool wear

¹ Erman AYDIN (Orcid ID: 0000-0002-9568-1966), Artvin Çoruh Üniversitesi, Borçka Acarlar Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Artvin, Turkey.

*Sorumlu yazar: Erman AYDIN, e-mail: ermanaydin@artvin.edu.tr

Bu çalışma Erman AYDIN'ın Doktora Tez çalışmasının bir bölümünden oluşturulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 01.02.2019
Kabul tarihi / Accepted: 14.06.2019

GİRİŞ

Günümüzde malzeme teknolojisi alanındaki gelişmeler hiç durmadan devam etmektedir. Geliştirilen yeni malzemeler artık çelik, alüminyum, titanyum gibi geleneksel malzemelerin yerini almakta ve verimlilik, dayanım, ömür, ağırlık gibi faktörlerde çok daha üstün özellikler sergilemektedirler. Özellikle karbon fiber takviyeli polimer kompozitler farklı üretim türleri ile birlikte askeri/sivil havacılık endüstrisi ve uzay endüstrisinde geleneksel malzemelerin yerine yoğun olarak kullanılmaktadır. Bir Airbus A380 ya da Boeing 787 Dreamliner'da yapısal elemanların %50'si kompozit malzemelerden oluşmaktadır. Ancak bu kullanım süreçlerinde işlenmesi gereken kompozit malzemeler, geleneksel malzemeler ile aynı şartlarda işlenememektedir. Özellikle karbon fiber malzemeler alüminyum ve titanyum gibi metal malzemeler ile CFRP/Al, CFRP/Ti ya da CFRP/Ti/Al gibi istifli yapılarda da kullanılmaktadır. Bu istifli yapılar en çok havacılık alanında uçak gövde elemanlarında karşımıza çıkmaktadır (Soutis, 2005; Sheikh-Ahmed, 2009; Islam, 2010; Anonymous, 2019). İstifli yapıların oluşturulabilmesi için malzemelerin delinerek birbirlerine tutturulmaları gerekmektedir. Bu durum da iki ayrı malzemenin aynı anda delinmesinde sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunlar CFRP malzemede karbon fiber liflerinin kopması, yırtılması, fiber katmanlarında ayrılma, delik giriş ve çıkış yüzeylerinde delaminasyon meydana gelmesi ve oluşabilecek yüksek ısıdan dolayı reçine erimesi şeklinde oluşmaktadır. Metal malzemede ise talaş tahliyesinde yaşanan sorunlar takım ömrünü olumsuz etkilemekte, aşınan matkap kesici kenarları hem metal hem de CFRP malzemede delik ortalama yüzey pürüzlülüklerini arttırmaktadır (Wang ve ark., 1995; Hussain ve ark., 2011). Bu durumların malzeme servis ömrünü olumsuz yönde etkilediği ve üretim maliyetlerini arttırdığı

görülmüştür. Bu sorunların ise uygun takım geometrisi ve delme parametreleri seçimi ile bertaraf edilebileceği belirtilmiştir (Wen-Chou, 1996; Feito ve ark., 2014). Ayrıca kesme hızı artışının kesici takımlarda aşınmaları arttırdığı ve böylece delme işleminde en önemli kuvvet bileşeni olan (F_z) itme kuvveti değerinin de arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca CFRP malzemenin aşındırıcı yapısından dolayı matkap kesici yüzeylerinde yuvarlaklaşma meydana geleceğini ve düşük ilerleme değerinde daha düşük itme kuvveti oluşacağını belirtmişlerdir (Lin ve Chen, 1995; Miguel ve ark., 2010; Wang ve ark., 2012; Gaugel ve ark., 2016; Fernandez ve ark., 2017; Bayraktar Ş., 2018; Yaşar ve Günay, 2019). Kuru kesme şartlarında Al malzeme üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda genel problemler kesme bölgesinde meydana gelen ısının uzaklaştırılmaması sebebiyle sıcaklık artışıyla özellikle difüzyon meydana gelmesi olduğu belirtilmiştir (Kelly ve Cotterell, 2002; Naouari ve ark., 2005; Rivero ve ark., 2006; Bağcı ve Özçelik, 2006). Özellikle CFRP/Al istifli yapıda üzerine yapılan çalışmalarda itme kuvveti, delik yüzey kalitesi, takım aşınması ve tork değişimleri incelenmiştir (Zitoune ve ark., 2010; Zitoune ve ark., 2012; Dorazi ve ark., 2017; Yaşar ve ark., 2017; Kuo ve ark., 2018; Yaşar ve Günay, 2019).

Belirtilen çalışmalar doğrultusunda sabit kesme parametrelerinde, üç farklı uç açısına sahip kaplamasız karbür matkap ile doğrudan delme yönetiminde CFRP/Al 7075 istifli yapının delinmesinde, hangi matkap uç açısının itme kuvveti ve takım aşınması bakımından daha iyi performans sergilediğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada 0° ve 45° fiber açılarında prepreg malzemenin twill dokuma tipinde karbon fiber plakalar kullanılmıştır. 10'ar mm kalınlığında CFRP ve Al 7075 T6 plakalar aşındırıcılı su jeti ile 100x75mm ölçülerinde

kesilmiştir. CFRP ve Al 7075 dört köşesinden M5 civata ile birleştirilmiştir. İstifli yapı arasında boşluk olmaması için malzeme ara katmanına 0.2mm~0.3mm kalınlığında epoksi

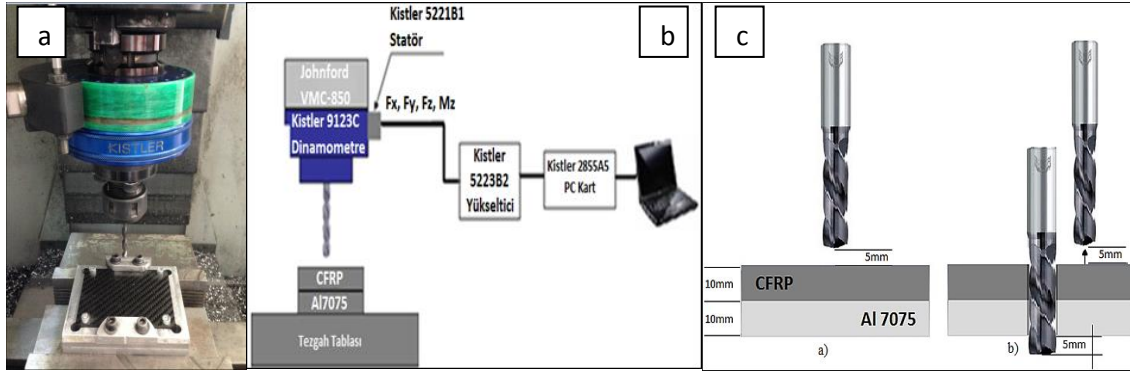
reçine uygulanmıştır. Çizelge 1’de delme işleminde kullanılan matkapların özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 1. Matkap özellikleri

Matkap Çapı mm	Matkap Malzeme Cinsi	Helis Açısı °	Kaplama	Uç açısı °	Kesici Kenar uzunluğu mm	Kesici Kenar Yüksekliği mm
5	Karbür	30	Kaplamasız	120	2.887	1.443
			Kaplamasız	130	2.759	1.166
			Kaplamasız	140	2.66	0.91

Şekil 1.a’da delme işlemine hazır numune, Şekil 1.b’de ise kesme kuvvetlerinin deneysel olarak belirlenmesi için üç kesme kuvveti bileşeni ve torku (F_x , F_y , F_z , M_z) aynı anda ölçme kapasitesine sahip, KISTLER 9123C tipi dinamometre, Kistler 5223B2 amplifier

(yükseltici) ve Kistler 2855A5 Pc kartın kullanıldığı deney düzeneği görülmektedir. Şekil 1.c’de belirtildiği üzere matkap doğrudan delme yönteminde, önce CFRP ardından Al malzemeyi delmiştir.



Şekil 1. a) İstifli yapı b) Test düzeneği şematik gösterimi c) Delme yöntemi

Deneyisel çalışmalar Johnford VMC–850 CNC dik işleme merkezi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kesme parametreleri literatüre uygun olarak seçilmiş ve kesme hızı 50 m dk^{-1} ve ilerleme değeri 0.05 mm dev^{-1} olarak sabit tutulmuştur (Nouari ve ark., 2005; Marques ve ark., 2009; Zitoune ve ark., 2010-2012-2016; Kuo ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlar JMP programı kullanılarak analiz edilmiştir. Anlamlılık değeri çoğu mühendislik alanında kabul edilen $P \leq 0.05$ referans alınarak gerçekleştirilmiştir (Kaplan, 2010). Matkaplarda meydana gelen aşınmalar ve talaş sıvanmaları

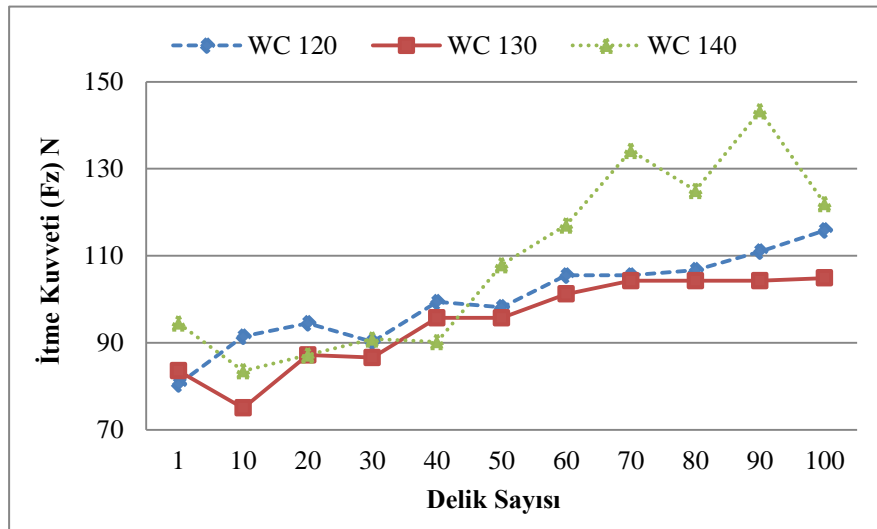
Dino Lite dijital mikroskop ve Jeol JEM 6060 LV (SEM) tarama elektron mikroskobu ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Delme işlemlerinde ilk olarak (F_z) itme kuvveti ölçümleri üzerinde durulmuştur. Şekil 2’de CFRP’deki kuvvet değerleri gösterilmiştir. CFRP malzemede F_z 75N ile 140N aralığında değişimler göstermiştir. 120° uç açılı matkap 80N’lık bir F_z ’den 120N’lık bir kuvvete kadar artmıştır. Delik sayısı ile kuvvette artış gözlenmiş, bu artış yapılan diğer çalışmalarda da

görüldüğü üzere, matkabın kuru kesme şartlarında Al malzeme ile daha yoğun yapılaşma eğilimi göstermesi ve Şekil 4'ten anlaşılacağı üzere çapaklanma yaşamasından kaynaklanmıştır (Kelly ve Cotterell, 2002; Naouari ve ark., 2005). 130°'lik matkap ilk 10 delikte F_z 85N ile 75N arasında aşağı yönlü bir eğilim gösterirken delik sayısı ile F_z artışı sürmüştür. 100. delikte 105N'lık bir F_z olduğu gözlenebilmektedir. 140°'lik matkapta daha yüksek F_z değerleri ölçülmüştür. Matkap kesici kenarlarında talaş sıvanması, çapaklanma ve CFRP'nin aşındırıcı etkisinden dolayı matkapta meydana gelen aşınmalar neticesinde CFRP'deki kuvvet değerleri de artış göstermiştir (Rawat ve Attia, 2009; Romoli ve Lutey, 2019). Özellikle

50.delikten sonra 140° uç açılı matkapta F_z 145N değerinin de üzerinde artmıştır. Özellikle CFRP'de küçük matkap uç açısı batmayı kolaylaştırırken (Feito ve ark., 2014; Bayraktar, 2018), Al malzemede ise 130°-135° gibi matkap uç açıları daha iyi delme performansı sergilemektedir (Kelly ve Cotterell, 2002; Nouari ve ark., 2005). Bu durum takım talaş kesit alanının azalması ile kesme işleminin zorlanması, kesici kenarda daha fazla yığıntı talaş oluşumu ve büyük uç açısının kesmeyi zorlaştırmasına atfedilmiş, ayrıca bu durum CFRP/Al 7075 istifli delmede 130° uç açılı matkabın daha iyi delme işlemi gerçekleştirmesi ile sonuçlanmıştır (Heisel ve Pfeifroth, 2012; Yaşar ve ark., 2017; Romoli ve Lutey, 2019).



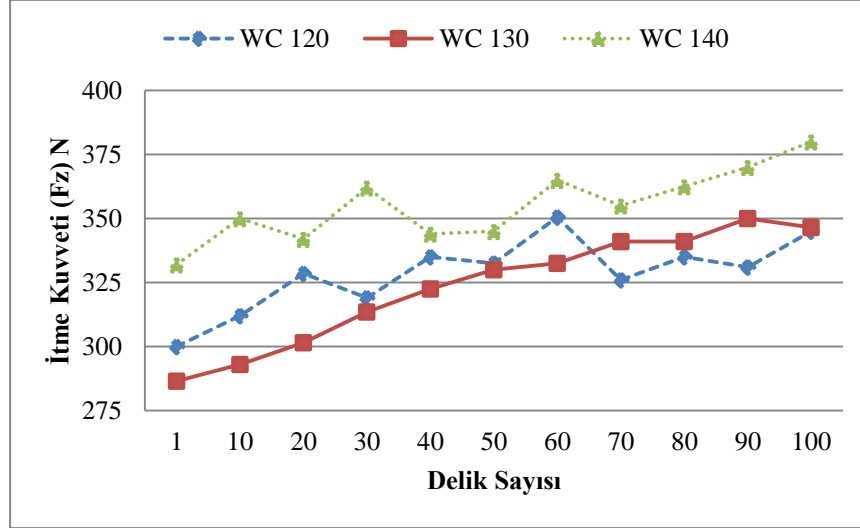
Şekil 2. Kaplamasız karbür doğrudan delme CFRP kuvvet dağılımı

Şekil 3'te Al 7075'de elde edilen F_z değerleri belirtilmiştir. 120°'lik matkapta F_z 300N ile 351N arasında görülmektedir. 60.delige kadar kuvvette artış meydana gelmiş, 60. ve 70. delikler arasında 25N'lık kuvvet düşüşü olmuştur. Bu durum matkap kesici kenarlarında meydana gelen çapakların matkaptan ayrılması ve talaş sıvanması yaşanmaması ile açıklanmaktadır.

Son 30 delikte F_z 350N'a kadar artmıştır. 130°'lik matkapta 285N ile 350N aralığında F_z değerleri ölçülmüştür. 50.delige kadar olan

süreçte belirgin bir kuvvet artışı gözlemlenirken, 60. ve 100.delikler arasında daha düşük bir kuvvet artışı oluşmuştur. 140° matkapta yüksek F_z değerleri görülmüştür. Özellikle 50. delikten sonra ölçülen kuvvetler 350N'ın üzerinde seyretmiştir.

Malzeme, uç açısı ve delik sayısının itme kuvveti üzerindeki etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 2'deki varyans analizi ile değişkenlerin etkisi belirtilmiştir. $P < 0.0001$ olduğundan F_z üzerinde malzeme, uç açısı ve delik sayısının etkisi olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Kaplamasız karbür doğrudan delme Al 7075 kuvvet dağılımı

Varyans analizi sonucunda malzeme*uç açısı etkileşiminin itme kuvvet (F_z) üzerinde etkili olduğu, malzeme*delik sayısı ve uç

açısı*delik sayısı etkileşimlerinin ise itme kuvveti üzerinde istatistiksel olarak etkili olmadıkları görülmüştür.

Çizelge 2. F_z itme kuvvetine etki eden değişkenlerin varyans analizi

Kaynak	SD	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P	E.O. %
Malzeme	1	8911378	8911378	48628.45	<.0001	97,37
Uç açısı	2	39706	19853	108.33	<.0001	0,43
Delik sayısı	99	84968	858	4.683	<.0001	0,92
Malzeme*Uç açısı	2	24329,3	12165	66.381	<.0001	0,26
Malzeme*delik sayısı	99	16413	166	0.90	0.7094	
Uç açısı*delik sayısı	198	38993	197	1.07	0.306	
Hata	198	36284	183			
Toplam	599	9152073				

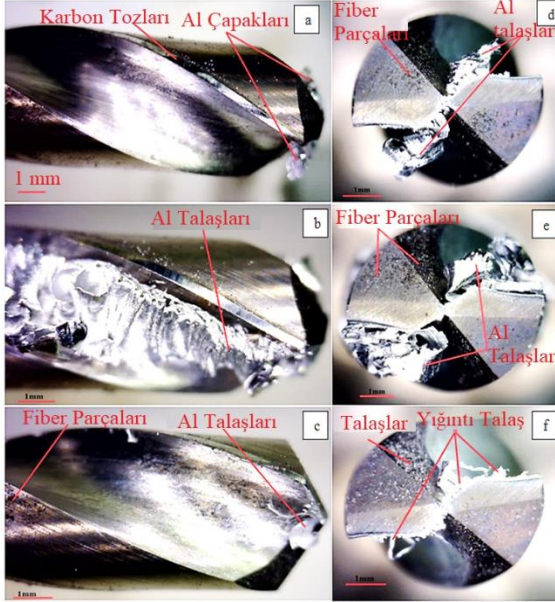
Kuvvetler bakımından 120° ve 140° uç açılı matkapların yüksek F_z değeri sergilediği 130° uç açılı matkabın ise hem daha düşük hem de delik sayılarındaki artışla oranlı olarak daha düzenli bir kuvvet artışı sergilediği görülmüştür. Böylece 50 m dk^{-1} kesme hızı 0.05 mm dev^{-1} ilerleme değerinde CFRP/Al 7075 istifli yapının delinmesinde doğrudan delme işlemindeki kuvvet değerleri baz alındığında 130° uç açılı matkabın daha uygun olduğu görülmüştür (Yaşar ve ark., 2017; Yaşar ve Günay, 2019).

Ayrıca delme işlemlerinde 30-60-100 numaralı deliklerin delinmesinin ardından matkap görüntüleri alınarak, matkaplarda meydana gelen talaş yapışmaları ve aşınmalar da gözlenmiştir. Şekil 4'te 120° matkapta ait

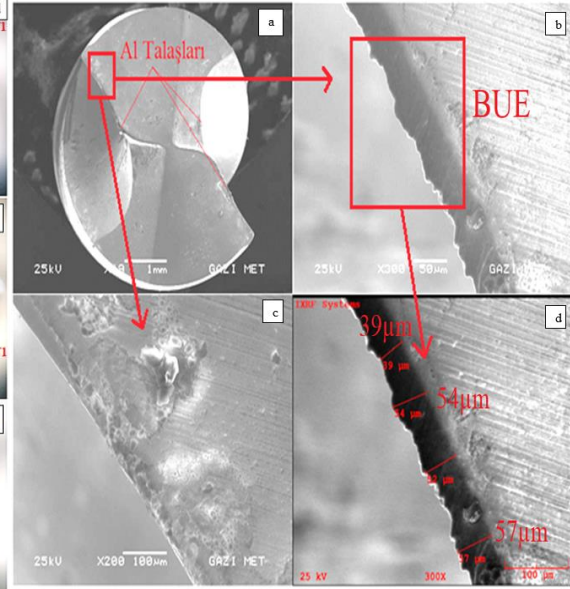
matkap-talaş yapıları gösterilmiştir. Karbon tozları matkap gövdesi üzerinde yapışma eğilimi göstermiştir. Ayrıca matkap uç noktalarında Al malzeme talaşlarının yığıntı talaş (BUE) oluşturduğu, matkap gövdesinde ise difüzyonun etkisiyle Al talaşlarının yapıştığı görülebilmektedir (Kelly ve Cotterell, 2002; Naouari ve ark., 2005; Rivero ve ark., 2006). Artan delik sayısı ile yükselen ısı değeri CFRP malzemede reçinenin erimesine sebep olmuştur. Bu durum karbon liflerin parçalanması ile sonuçlanmıştır. 60.delige ulaşıldığında matkap kanallarının tamamıyla Al malzeme ile kaplandığı görülmektedir. Ayrıca matkap gövdesinde Al ve karbon tozlarından oluşan kaynaklanmış bölge daha da büyüyerek artmıştır

(Brinksmeier ve Janssen, 2002; Zitoune ve ark., 2016). Bu durumun kesme sıvısı kullanılmaması sebebiyle uzaklaştırılmayan talaşların, yoğun ısı sebebiyle erimiş olan reçine ile yapışmasından dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 5’de 100 delik sonunda 120°lik matkaba ait SEM

görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde kesici kenarlarda yapışmış Al talaşları, difüzyon oluşumları ve 39µm ile 57µm boyutlarındaki talaş formları görülmektedir. Bu yapılar delme işleminde matkabın kısa sürede aşınmasına ve delik kalitelerinin düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4. Kaplamasız karbür 120°
a)30.delik b)60.delik c)100.delik
d)30.delik e)60.delik f)100.delik

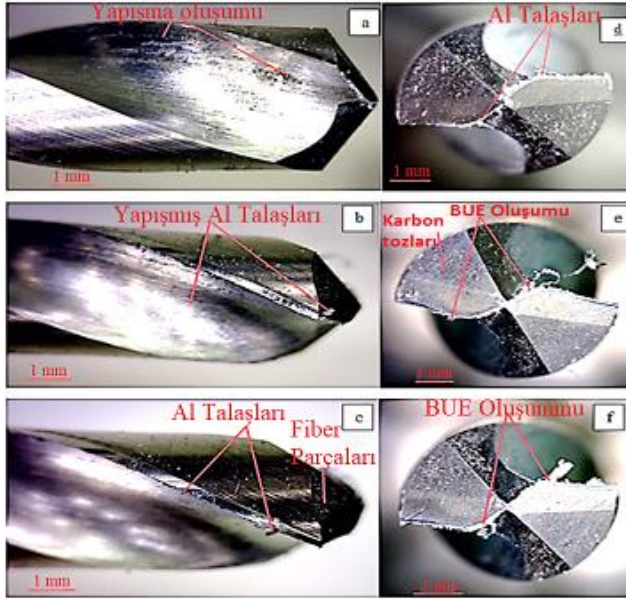


Şekil 5. Kaplamasız karbür 120° SEM
a)19X b)BUE 300X c)Al-Karbon
BUE 200X d)300X BUE

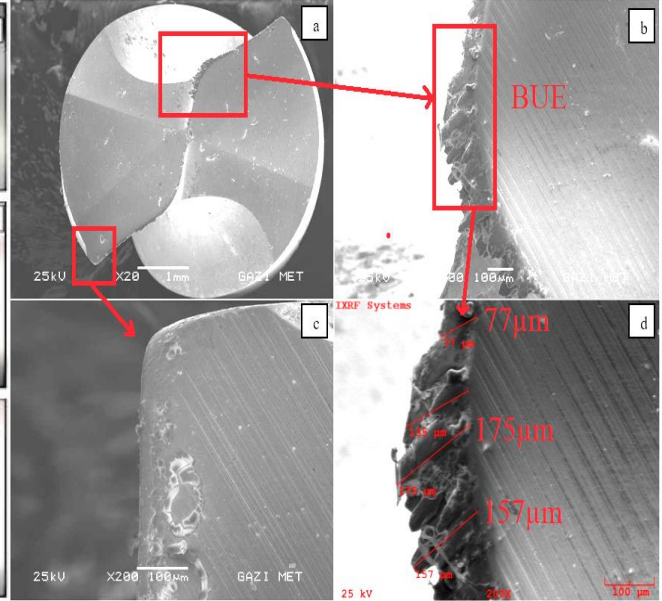
Şekil 6’da 130° matkaba ait matkap-talaş görüntüleri verilmiştir. 130°lik matkap kesici kenarlarında ve serbest yüzeyde az bir oranda BUE oluşumu meydana geldiği, haricinde matkap üzerinde Al sıvanma probleminin oluşmadığı, ancak talaş tahliyesi sırasında sürtünen Al malzemenin matkabın üzerine ince bir tabaka şeklinde yapıştığı görülmüştür. Bu durum tüm deliklerde karşılaşılan bir sorun olmuştur. Şekil 7’de 100 delik sonunda 130°lik matkaba ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri dijital mikroskop ile elde edilen görüntülerle paralellik göstermektedir. Matkap uç noktalarında Al malzemenin kaynaklı yapışmalar mevcuttur. 100 deliklik işlem sürecinde kuru kesme şartlarında sadece görüntü alınan sayılardaki deliklerde değil, diğer deliklerde de matkap daha kolay bir delme süreci yaşamıştır. Bu durum CFRP malzemede delik iç

yüzeylerinde oluşabilecek kusurların da önlenmesi bakımından çok büyük öneme sahip olmuştur. Aksi durumda CFRP malzemede liflerde kopma, katmanlarda ayrılma ve delaminasyon oranında artışlar gözlemlenmektedir.

Şekil 8’de kaplamasız karbür 140° matkap ile 100 delik delme işlemi sonucunda elde edilen matkap görüntüleri verilmiştir. 30.delige kadar olan süreçte yüksek talaş sıvanması ve delme esnasında zorlanma pek görülmemişken, artan delik sayısı ile matkap kanalları neredeyse tamamen Al malzeme talaşları ile dolmuştur. Buna ek olarak Al malzemenin karbon tozları ile birleşerek matkap gövdesi üzerinde kaynaklandığı da görülmüştür. 100 delik neticesinde matkap yoğun bir talaş yapışması ve kesici kenarlarda çapaklanmaya maruz kalmıştır.



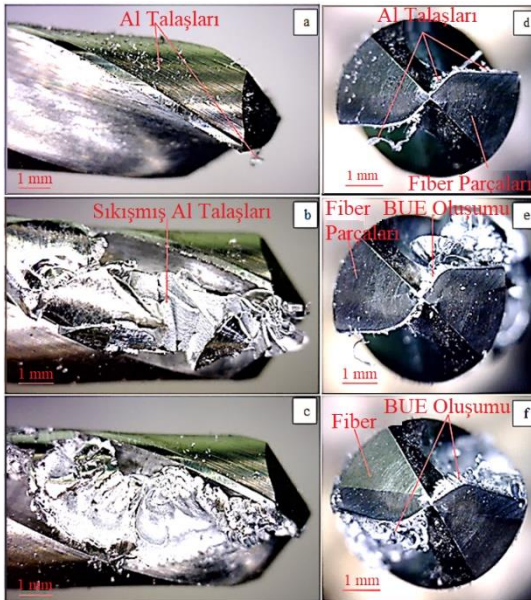
Şekil 6. Kaplamasız karbür 130°
a)30.delik b)60.delik c)100.delik
d)30.delik e)60.delik f)100.delik



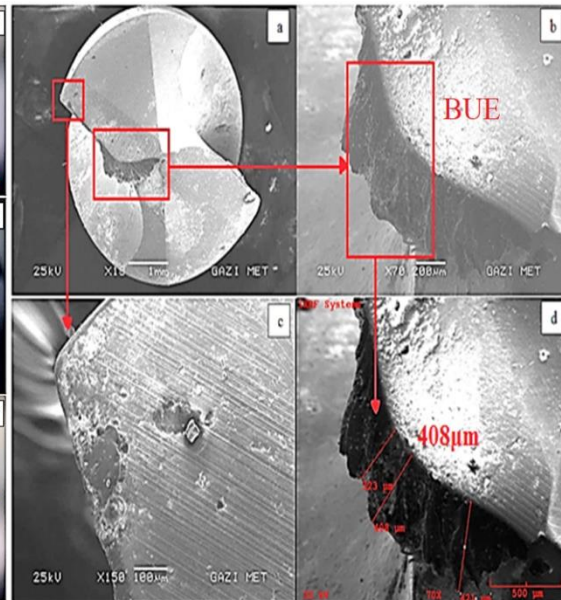
Şekil 7. Kaplamasız karbür 130° SEM
a)20X b)BUE 200X c)Al-Karbon BUE
200X d)200X BUE ölçüleri

Bu sorunlar doğrultusunda kaplamasız karbür 140° lik uç açısına sahip matkabın CFRP/Al 7075 malzemede delme işlemi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 9'da 100 delik sonunda kaplamasız karbür 140°'lik

matkaba ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde matkabın yoğun talaş yapışması yaşadığı, 100. delikte matkap uç noktasında oluşan BUE'nin 408µm'a kadar arttığı görülmüştür (Nouari ve ark., 2005).



Şekil 8. Kaplamasız karbür 140°
a)30.delik b)60.delik c)100.delik
d)30.delik e)60.delik f)100.delik



Şekil 9. Kaplamasız karbür 140° SEM
a)18X b)BUE 70X c)Al-Karbon BUE
150X d)70X BUE ölçüleri

Matkap kesici kenarlarında serbest yüzey aşınmaları da meydana gelmiştir. 120° ve 130° uç açılı matkaplarla kıyaslandığında en yoğun

talaş sıvanması 140° uç açılı matkapta görülmüştür. Bu durum matkap ömrünün azalmasına ve delik kalitelerinin de düşmesine

sebepl olmuştur. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında 140° uç açılı matkabın CFRP/Al 7075 istifli delme işleminde iyi bir performans sergileyemediği ortaya çıkmıştır. Elde edilen takım-talaş yapılarına göre matkaplar arasında bir sıralama yapıldığı takdirde, 130° uç açılı matkabın daha iyi performans gösterdiği, 140° matkabın ise en düşük performansı sergilediği görülmüştür.

SONUÇ

CFRP/Al 7075 T6 istifli yapının delinebilirliği üzerine kaplamasız karbür 120°-130°-140° uç açılına sahip matkaplar ile 50 m dk⁻¹ sabit kesme hızı, 0.05 mm dev⁻¹ ilerleme değerlerinde kesme sıvısı kullanılmadan gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalar neticesinde;

- Kaplamasız karbür matkapların farklı uç açılarında olmasına karşın CFRP/Al 7075 T6 istifli yapının delinmesinde özellikle 50. ve 60. deliğe kadar olan süreçte yakın performanslar sergilediği,
- CFRP malzemede delme işleminin 130° uç açılı matkaptaki 75N ile 105N, Al malzemede 285N ile 350N aralığında en düşük değerlerde gerçekleştiği,
- En yüksek F_z itme kuvveti değerinin 140° uç açılı matkaptaki 60. delikten sonraki süreçte CFRP malzemede 143N ile 90. delikte meydana geldiği, Al malzemede ise 400N'a kadar çıktığı,
- 140° uç açılı matkaptaki 60. delikten sonraki süreçte yaşanan difüzyon sebebiyle, Al malzemenin yoğun olarak matkap helis kanallarına sıvandığı ve delme işlemini zorlaştırıcı etki yaptığı, Anova sonuçlarına göre F_z itme kuvveti üzerinde malzeme türü, matkap uç açısı ve delik sayısı faktörlerinin etkili olduğu,

SEM görüntüleri incelendiğinde 100. deliklerden sonra matkap kesici kenarlarında en az talaş yapışması, BUE oluşumu ve aşınmanın

130° uç açılı matkaptaki olduğu ve deney şartlarına göre CFRP/Al 7075 T6 istifli yapının delinmesinde 130° uç açılı kaplamasız karbür matkabın itme kuvveti, takım aşınmaları ve delik kaliteleri bakımından öncelikli tercih olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmalardaki desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümlerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Anonymous: Composites in the airframe and primary structure, http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/article_04_2.htm | Erişim Tarihi: 01.02.2019
- Bağcı E, Özçelik B, 2006. Investigation of the effect of drilling conditions on the twist drill temperature during step-by-step and continuous dry drilling. *Materials & Design*, 27: 446-454.
- Bayraktar Ş, 2018. Elyaf takviyeli polimer kompozit malzemelerin farklı delme yöntemleri ile delinmesinde kesme performansının değerlendirilmesi: Literatür Taraması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33 (2), 629-648.
- Brinksmeier E, Janssen R, 2002. Drilling of Multi-Layer Composite Materials consisting of Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP), Titanium and Aluminum Alloys. *CIRP Annals*, 51(1): 87-90, ISSN 0007-8506
- Feito N, Díaz-Álvarez J, Díaz-Álvarez A, Cantero J.L, Miguélez M. H, 2014. Experimental Analysis of the Influence of Drill Point Angle and Wear on the Drilling of Woven CFRPs. *Materials*, 7(6), 4258-4271.

- Fernandez J. Cantero J.L, Diaz J, Miguelez M.H, 2017. Influence of cutting parameters on tool wear and hole quality in composite aerospace components drilling. *Composite Structures*, 178: 157-161.
- Gaugel S, Sripathy P, Haeger A, Meinhard D, Mernthaler T, Lissek F, Kaufeld M, Knoblauch V, Schneider G, 2016. A comparative study on tool wear and laminate damage in drilling of carbon-fiber reinforced polymers (CFRP). *Composite Structures*, 155: 173-183.
- Heisel U, Pfeifroth T, 2012. Influence of Point Angle on Drill Hole Quality and Machining Forces When Drilling CFRP, *Procedia CIRP*, 1: 471-476.
- Hussain S.A, Pandurangadu V, Kumar K.P, 2011. Machinability of glass fiber reinforced plastic (GFRP) composite materials. *Science and technology*, 3(4): 130-118.
- Islam S, 2010. Drilling of carbon fibre reinforced plastic composites. School of Mechanical Engineering, The University of Birmingham, Doctor of Philosophy (Printed).
- Kaplan Y, 2010. Delik delmede farklı parametrelerin kesme kuvveti, moment, titreşim, yüzey pürüzlülüğü, aşınma ve çapak oluşumuna etkisi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi (Basılmış).
- Kelly J.F, Cotterell M.G, 2002. Minimum lubrication machining of aluminium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 120: 327-334.
- Kuo C.L, Soo S.L, Aspinwall D.K, Car C, Bradley S, M'Saoubi R, Leahy W, 2018. Development of single step drilling technology for multilayer metallic-composite stack using uncoated and PVD coated carbide tools. *Journal of Manufacturing Processes*, 31: 286-300.
- Lin S.C, Chen I.K, 1995. Drilling carbon fiber-reinforced composite material at high speed, *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 194: 156-162.
- Marques A.T., Durão L.M., Magalhães A.G., Silva J.F, Tavares J.M.R.S., 2009. Delamination analysis of carbon fibre reinforced laminates: Evaluation of a special step drill. *Composites Science and Technology*, 69 (14): 2376-2382, ISSN 0266-3538
- Miguel P, Goncalves JS, Tavares RS, Albuquerque C, Aguiar A, Torres A, 2010. Drilling tool geometry evaluation for reinforced composite laminates. *Composite Strucuter*, 92: 1545–1550.
- Nouari M, List G, Girot F, Gehin D, 2005. Effect of machining parameters and coating on wear mechanism in dry drilling of aluminium alloys. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 45: 1436-1442.
- Rawat S, Attia H, 2009. Wear mechanisms and tool life management of WC–Co drills during dry high speed drilling of woven carbon fibre composites. *Wear*, 267 (5-8): 1022-1030.
- Rivero A, Aramendi G, Herranz S, Lacalle L.N, 2006. An experimental investigation of the effect of coating and cutting parameters on the dry drilling performance of aluminium alloys. *international journal advanced manufacture technology*, 28: 1-11.
- Romoli L., Lutey, A.H.A. (2019). Quality monitoring and control for drilling of CFRP laminates. *Journal of Manufacturing Processes*, 40, 16-26.
- Sheikh-Ahmed J.Y, 2009. *Machining of polymer composites*. Springer, pp: 1-137, 187-208, DOI:10.1007/978-0-387-68619-6, New York, USA.

- Soutis C, 2005. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. *Materials Science and Engineering*, 412 (1-2): 171-176.
- Wang D.H, Ramulu M, Arola D, 1995. Orthogonal cutting mechanisms of graphite/epoxy composite. Part I: unidirectional laminate. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 35 (12): 1623-1638, ISSN: 0890-6955.
- Wang X, Kwon Y.P, Sturtevant Kim, D.C, Lantrip J, 2012. Tool wear of coated drills in drilling CFRP. *Journal of Manufacturing Processes*, 15: 127-135.
- Yaşar N, Günay M, 2019. Experimental investigation on novel drilling strategy of CFRP laminates using variable feed rate. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41 (3): 150.
- Yaşar N, Korkmaz M.E, Günay M, 2017. *Investigation on hole quality of cutting conditions in drilling of CFRP composite*. In MATEC Web of Conferences, 112: 01013.
- Zitoune R, Krishnaraj V, Coolombet F, 2010. Study of drilling of composite material and aluminium stack. *Composite Structures*, 92: 1246-1265.
- Zitoune R, Krishnaraj V, Almabouacif B.S, Collombet F, Sima M, Jolin A, 2012. Influence of machining parameters and new nano-coated tool on drilling performance of CFRP/Aluminium sandwich. *Composites*, 43: 1480-1488.
- Zitoune R, Krishnara V. J, Coolombet F, Le Roux S, 2016. Experimental and numerical analysis on drilling of carbon fibre reinforced plastic and aluminium stack. *Composite Structures*, 146: 148-158.

Stereolitrografi ile 3B Basılabilir Nanokil Takviyeli Polimer Yapıların Mekanik Karakterizasyonu

Mehmet Fahri SARAÇ^{1*}, Merve MERT¹, İremnur BÜLBÜL¹, İsmail AKTİTİZ¹, Berrin SAYGI YALÇIN², Remzi VAROL¹

ÖZET: 3-Boyutlu (3B) basılabilir polimerik yapılar, mevcut geleneksel yöntemlerle üretilen parçalardan daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. UV-ışınları ve devamında uygulanan ısı işlem adımları sırasında polimer zincirleri arasında reçine çapraz bağlanmasına rağmen, 3B polimerik yapılar üzerinde yüksek uzama ve daha fazla süneklik arzu edilen seviyelerde değildir. Son yıllarda silika, alümina, zirkonya ve çok duvarlı karbon nanotüp, grafen vb. gibi takviye malzemeleri mekanik özellikleri geliştirmek için örnek çalışmalar olmuştur. Bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, %0.25, %0.5 ve %1) konsantrasyonda hazırlanmıştır. 3B lazer stereolitrografi yazıcı kullanılarak test numuneleri (çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM)) basılmıştır. Sonuç olarak, nanokil konsantrasyonunu arttırarak, polimerik yapılar mekanik dayanımının katkısız polimer yapıları nazaran arttığı görülmektedir. Sadece %1 nanokil konsantrasyonda nanokiller arasında görülen topaklaşma nedeni ile %0.5 nanokil ilavesine kıyasla mekanik dayanımın daha düşük çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nanokilin yalıtkan özelliğinden dolayı termal stabilitenin nanokil ilavesi ile beraber kademeli olarak azaldığı da görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanokil, Stereolitrografi, Dinamik Mekanik Analiz, Çekme Dayanımı, Fotoduyarlı Reçine

Mechanical Characterization of 3D Printable Nanoclay Reinforced Polymer Structures by Stereolithography

ABSTRACT: 3-Dimensional (3D) printable polymeric structures have lower mechanical properties than parts produced by existing conventional methods. It is still a challenge to obtain high elongation and more ductile on 3D polymeric structures even though photocurable resin cross linked with among polymer chains during UV-irradiation and applied post-heat treatment steps. Filler materials as reinforcement agents such as silica, alumina, zirconia and multi-walled carbon nanotube, graphene, etc. were used to enhance its mechanical properties in the past decades. In this study, montmorillonite nanoclays including amine and silane functional group, which provides high dispersibility and homogeneity in photocurable resin, are added and mixed into acrylate based photocurable resin with four different (pure, 0.25%, 0.5% and 1%) concentration. By using a 3D laser stereolithography printer, test samples are produced and characterized by tensile test, dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscope (SEM). As a result, it has been observed that by increasing the concentration of nanoclay, 3D polymeric structures gradually enhances its mechanical strength compared to pure polymer structures. Due to the agglomeration observed on %1 nanoclay concentration, their mechanical strength is lower than that of 0.5% nanoclay. Also, thermal stability gradually decreases with increasing nanoclay concentration due to its insulating properties.

Keywords: Nanoclay, Stereolithography, Dynamic Mechanical Analysis, Tensile Strength, Photocurable Resin.

¹ Mehmet Fahri SARAÇ (Orcid ID: 0000-0002-0760-5569), Merve MERT (Orcid ID: 0000-0002-9389-2700), İremnur BÜLBÜL (Orcid ID: 0000-0002-8119-7807), İsmail AKTİTİZ (Orcid ID: 0000-0002-3551-7611), Remzi VAROL (Orcid ID: 0000-0003-2427-0710), Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

² Berrin Saygı YALÇIN (Orcid ID: 0000-0001-6579-3345), Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mehmet Fahri SARAÇ, e-mail: fahrisarac@sdu.edu.tr

Bu çalışma 11-14 Nisan 2019 tarihinde Antalya'da düzenlenen 4. Uluslararası 3D Basılı (Eklemeli İmalat) Teknolojileri ve Dijital Endüstri Kongresinde sözlü sunumu yapılmıştır.

GİRİŞ

Polimer ve polimer kompozitler, düşük ağırlıkları, ucuz olması, işlem kolaylığı ve arzu edilen şekil ve boyutlarda üretimin yapılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı ticari uygulamalar için umut vadeden malzemeler olarak görülmekte (Vaezi ve ark., 2012; Wong ve Hernandez, 2012; Frazier, 2014; Yuan ve ark., 2018) olup otomotiv, elektronik, uzay ve medikal sektörlerinde çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Bikas ve ark., 2015). Polimer ve polimer kompozitlerin üretiminde yeni bir yaklaşım olan eklemeli imalat teknolojisi stereolitografi (SLA), seçici lazer sinterleme (SLS), eriyik yığıma modeli (FDM), 3B bio-baskı ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi üretim teknikleri ile son yıllarda oldukça ilgi uyandırmaktadır (Berman, 2012; Shirazi ve ark., 2015).

Eklemeli imalat ya da 3B baskı teknikleri, karmaşık geometrilerde özel ürünlerin tasarım ve imalatı için daha fazla özgürlük sağlayan yeni bir üretim devrimi başlatmıştır (Turner ve Gold, 2015). 3B baskı, düşük üretim hacmi, hassas parça boyutu, karmaşık parça üretimi ve birim başına malzeme maliyeti gibi avantajları ile birçok uygulama alanına sahiptir. Özellikle, prototip üretimi, protez ve tıbbi/diş parçaları gibi küçük ölçekteki boyutlu parçaların üretiminin yanı sıra büyük boyutlu parçalar halinde üretilmesine de olanak sağlamaktadır (Leon ve ark., 2016; Ngo ve ark., 2018).

SLA (Stereolitografi), diğer eklemeli imalat yöntemlerinden ayıran özelliği termoset polimer olarak bilinen fotoduyarlı reçineler kullanarak çok daha yüksek çözünürlüklerde polimer kompozitlerin üretilmesidir (Ngo ve ark., 2018). SLA yönteminde baskı, ultraviyole lazer (UV) ile sıvı fotopolimer reçinenin katman katman katılaştırılması esasına dayanmaktadır. SLA yöntemi ile yüksek çözünürlükte prototiplerin yanı sıra diş implantları ve doku rejenerasyonu için hastaya özel yapı iskeleleri gibi biyomedikal cihazlarında üretilmesi

mümkündür. Hızlı işleme kabiliyeti, iyi yüzey kalitesi ve çözünürlük elde edilmesine rağmen, herhangi bir reaksiyona girmemiş molekül zincirlerin ihtimalini göz önünde bulundurarak basılan objelerin termal yada UV-destekli ikinci bir işleme tabi tutulması gerekmektedir (Voet ve ark., 2018).

3B basılabilir polimer yapılar karmaşık geometrilerde üretime imkan vermesine rağmen, mekanik dayanım açısından istenen seviyede olmamaları uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Fakat fotoduyarlı reçinelerin takviye elemanları ile arzu edilen mekanik ve diğer karakteristik özelliklerin sağlanmasına imkan vermesi bu handikapların giderilmesine olanak tanımaktadır (Wang ve ark., 2017). Nanokompozitlerde takviye malzemelerinin kullanılması, mekanik dayanımının yanı sıra termal, elektriksel ve boyutsal stabiliteyi de geliştirmektedir (Paul ve Robeson, 2008). Nanoselüloz kristal (Kumar ve ark., 2012), karbon nanotüp (Sandoval ve ark., 2006; Dos Santos ve ark., 2011; Eng ve ark., 2017), kil (Gurr ve ark., 2008; Weng ve ark., 2016) ve karbon türevi (Babu Valapa ve ark., 2017; Manapat ve ark., 2017) takviye malzemeleri bu amaçla 3B polimer yapılar olarak basılmış ve karakteristik davranışları incelenmiştir.

Hmeidat vd. epoksi reçine içerisine takviye edilen nanokil üzerine yaptıkları çalışmada eğme mukavemeti değerlerinin baskı yönüne çapraz durumda 80-100 MPa arasında baskı yönüne paralel durumda ise 143 MPa değerlerine ulaştığını belirtmişlerdir (Hmeidat ve ark., 2018). Eng. vd. 3B karbon nanotüp takviyeli fotopolimer reçinelerin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada ise basılan polimer yapıların çekme dayanımlarında 48 MPa, Young modülünde ise 885 MPa değerlerine ulaşmışlardır. Mekanik özelliklerinin yanı sıra numunelerinin elektriksel ve termal özelliklerinin de arttığını belirlemişlerdir (Eng ve ark., 2017). Sandoval

vd. çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli epoksi reçine kullanarak 3B basılan polimer yapılarda, %0.05 gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda bile çekme dayanımında %17, kopma dayanımında %37 gibi artışlar tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, artan MWCNT konsantrasyonu (%0.5) sonucunda nanokompozit numunelerin dekompozisyon sıcaklıklarının da arttığını gözlemlemişlerdir (Sandoval ve ark., 2006). Manapat vd. ise fotoduyarlı reçine içerisine grafen oksit takviyesi yapmış, 3B basılan polimer yapılara 50 °C ve 100 °C'de 12 saat süre ile tavllanmış yapıların mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir. 100 °C'de tavlama sıcaklığında ve %1 grafen oksit konsantrasyonunda numunenin çekme dayanımında %673.6 oranında bir artış gözlemlemişlerdir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte malzemenin termal stabilitesinin arttığını belirtmişlerdir (Manapat ve ark., 2017). Weng vd. fotoduyarlı reçine içerisine nano SiO₂, montmorillonite ve attapulgit takviyesi yapılmış, %5 nano SiO₂ konsantrasyonunda çekme dayanımında %20.6, elastisite modülünde %65.1 oranında artış gözlemlenmelerinin yanı sıra düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip parçalar üretilmiştir (Weng ve ark., 2016). Kumar vd. ise selüloz nanokristal takviyeli 3B basılmış polimer nanokompozitler üzerine yaptıkları çalışmada kauçuksu halde %0.5, %1.0 ve %5 konsantrasyonlarında numunelerin depolama modüllerinin %166, %233 ve %587 oranlarında arttığını fakat camsı halde aynı konsantrasyonlar için bu artışın daha düşük seviyelerde %21, %32 ve %57 elde edildiğini belirtmişlerdir (Kumar ve ark., 2012). Wang vd. epoksi reçine içerisine kattıkları nanokil takviyesinde nanokilin reçine içerisinde üniform şekilde disperse olduğunu, %2.5 nanokil takviyesinin maksimum kırılma tokluğu gösterdiğini ve artan nanokil konsantrasyonu ile

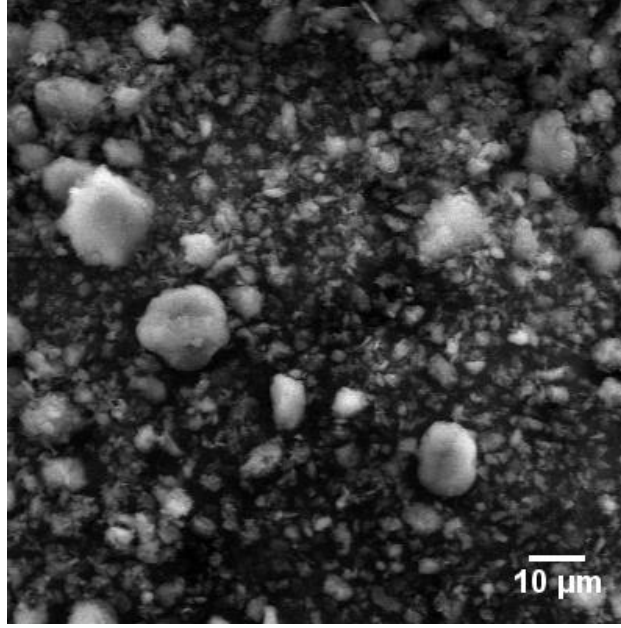
birlikte Young modülünün arttığını belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2005).

Yukarıdaki belirtilen çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, %0.25, %0.5 ve %1) konsantrasyonda karıştırılmıştır. 3B lazer stereolitografi yazıcı kullanılarak deney numuneleri ASTM standartlarında (çekme deneyi, dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) numuneleri) basılmıştır. Sonuç olarak, nanokilin farklı oranlarda polimer içerisindeki dağılımına bağlı olarak mekanik dayanımı ve nanokil takviyeli polimerlerin termal stabilitesine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Amin fonksiyonlu akrilik reçine (Ebecryl 7100) monomer Lüksemburg menşei Allnex firmasından KİMTEKS Kimya Tekstil Ürünleri aracılığı ile temin edilmiştir. Pentaeritritol Triakrilat (PETIA) esaslı çapraz bağlayıcı monomer ajan ise Sigma Aldrich tarafından tedarik edilmiştir. Bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfin oksit olarak ticari fotobaşlatıcı (Omnirad 819) kullanılmış olup IGM Resins, Hollanda tarafından sağlanmıştır. Takviye malzemesi olarak belirlenen nanokil ise Sigma Aldrich'ten (yüzeyi modifiye edilmiş, ağırlıkça %0.5-5 aminopropiltrioksilan, %15-35 oktadesilamin) alınmıştır. Şekil 1'de temin edilen nanokilin 10µm altında bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca numune basımından sonra artık kürlenememiş polimerlerin temizliği için ise İzopropil alkol (%99.9 saflıkta) kullanılmıştır. Satın alınan tüm kimyasal ve polimerler herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.



Şekil 1. Yaklaşık 10 µm boyutu ve altındaki nanokil partiküllerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

Nanokil Takviyeli Polimer Yapıların Basımı

Taormina vd. (Taormina ve ark., 2018) tarafından uyarlanan reçeteye göre fotoduyarlı reçine 100:33:0.01 oranında Ebecryl 7100, PETIA ve Omnirad 819 kullanılarak hazırlanmıştır. Fotoduyarlı reçine içerisine ilave edilen takviye elemanı nanokil ise ağırlıkça ayrı ayrı %0.25, %0.5 ve %1 oranında mekanik karıştırıcı kullanılarak homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır.

Formlab 1+ Lazer Stereolitrografi (SLA) cihazı (Cambridge, UK) 405nm dalga boyunda ve 120 mW gücünde lazer ışığı ile 3B basılabilir polimerik yapılar oluşturabilmektedir. Bu aralıkta basılacak 3B yapılar için hazırlanacak fotoduyarlı reçine esasın 0.85 - 0.90 Pa.s viskozite aralığında olması gerekmektedir. Çünkü sabit lazer ışığı gücünde ancak belirli bir derinlik aralığında polimerizasyon (kürleşme) işlemini gerçekleştirebildiğinden fotoduyarlı reçine içerisine katılacak nanokil miktarının viskoziteyi arttırmamasına dikkat edilmelidir. Yapılan literatür çalışmalarında katkı elemanı olarak kullanılan malzeme konsantrasyonlarının ağırlıkça %1 oranına kadar viskozite değerlerini koruduğu bilinmektedir (Sciancalepare ve ark.,

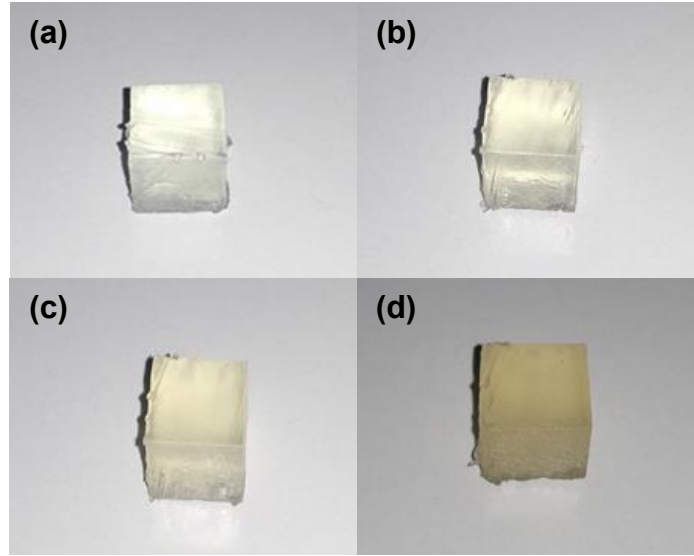
2017). Bu kapsamda çalışmamızda katkısız, 0.25, 0.5 ve 1% ağırlıkça takviye elemanı oranı seçilmiştir.

Dört farklı konsantrasyonda hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarında hazırlanmıştır. Yapılacak testlere uygun olarak hazırlanan numune boyutlarının çizimi SolidWorks 3D CAD yazılımı kullanılmış olup tasarlanan çizimler stereolitrografik dosya uzantısına (.stl) çevrilerek SLA yazıcıya numunenin çizimi aktarılmıştır. Yazdırma işlemi tamamlandığında basılmış numuneler platformdan sökülmüş (Şekil 2) ve izopropil havuzunda 5 dakika bekletilerek yüzeyde mevcut kürleşmemiş polimer yapıların temizlenmesi sağlanmıştır.

İzopropil havuzundan çıkarılan numuneler destek (iskelet) yapılarından ayrıştırılmış ve sonrasında etüv fırınında 90 °C'de bir saat bekletilerek tam kürleşme işleminin yapılması ile numunenin basım işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3'de her bir basıma ait 1 cm³ hacmindeki kare numunelerin fotoğrafları verilmiştir. Burada artan nanokil ilavesi ile beraber numunelerin homojen olarak koyulaştığı da net olarak görülmektedir.



Şekil 2. Basımı tamamlanmış 3B Nanokil Takviyeli Deney Numunesi



Şekil 3. 3B basılan 1x1x1 cm boyutlarındaki (a) katkısız, (b) %0.25, (c) %0.5 ve (d) %1 ağırlık oranında nanokil içeren polimerik yapılar

Karakterizasyon İşlemleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katkısız 3B basılabilir polimer yapıların yanı sıra üç farklı konsantrasyonda hazırlanan nanokillerin yapı içerisinde homojen dağılımının ve artan nanokil ilavesi ile konsantrasyon artışının görülebilmesi için FEI Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobun'da 10 kV ve düşük vakum altında (SEM) kullanılmıştır.

Çekme deneyi

Her biri farklı konsantrasyona sahip nanokil ilaveli polimer yapılar için yapılan çekme deneyi ASTM D638 standartlarında Zwick/Roell Universal çekme cihazında yapılmıştır. 1 kN'luk yük hücresi kullanılarak 1mm/dk hızda çekilerek

elde edilen gerilim-gerinim grafiklerinden her bir nanokil konsantrasyonuna bağlı olarak elastisite modülü, kopma anındaki % uzaması ve çekme mukavemetleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA analizi, DMA8000 Temperature Scan cihazında 3 °C / dakikalık bir sıcaklık artış oranında, -50 °C'den 80 °C sıcaklık aralığında nitrojen gaz ortamında ölçülmüştür. 40x8x3 mm boyutlarında sahip numuneye sinusoidal deformasyon uygulanarak malzemenin göstereceği vizkoelastik davranış incelenmiştir. Viskoelastik davranışı depolama modülü E' (elastik gerilimin gerinime oranı), E'' kayıp modülü (viskoz gerilimin gerinime oranı) ve

E''/E' oranı ise sönümü yani $\tan\delta$ numunenin enerji harcanımının ölçüsü ile belirlenmektedir. DMA ölçümlerinde viskoelastik davranışının belirlenmesinin yanı sıra artan nanokil ilavesinde değişen camı geçiş sıcaklığı da karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

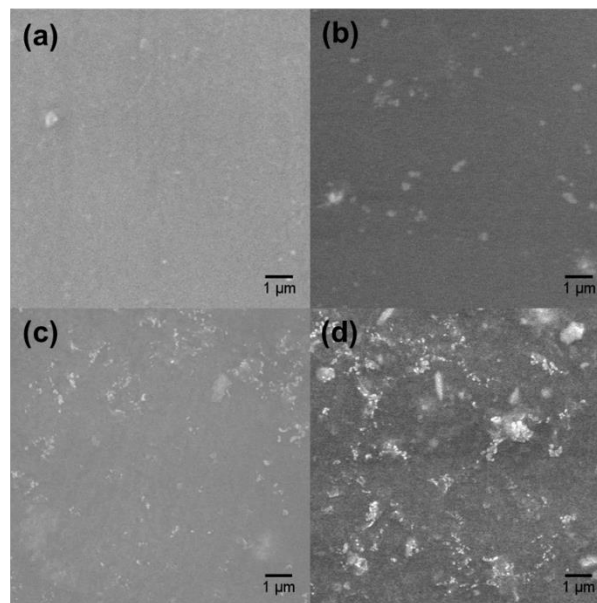
Katkılı ve katkısız numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Katkısız numune ile kıyaslandığında nanokil ilavesi ile homojen dağılımın %0.5 konsantrasyona kadar kademeli olarak arttığı fakat %1 konsantrasyonda nanokillerin topaklaşma ile beraber homojenliğini kaybettiği de görülmektedir. Ayrıca mekanik karışımın etkisi ile nanokillerin fiziksel olarak fotoduyarlı reçine içerisinde parçalandığı ve 1 μ m altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

3B Nanokil Takviyeli Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

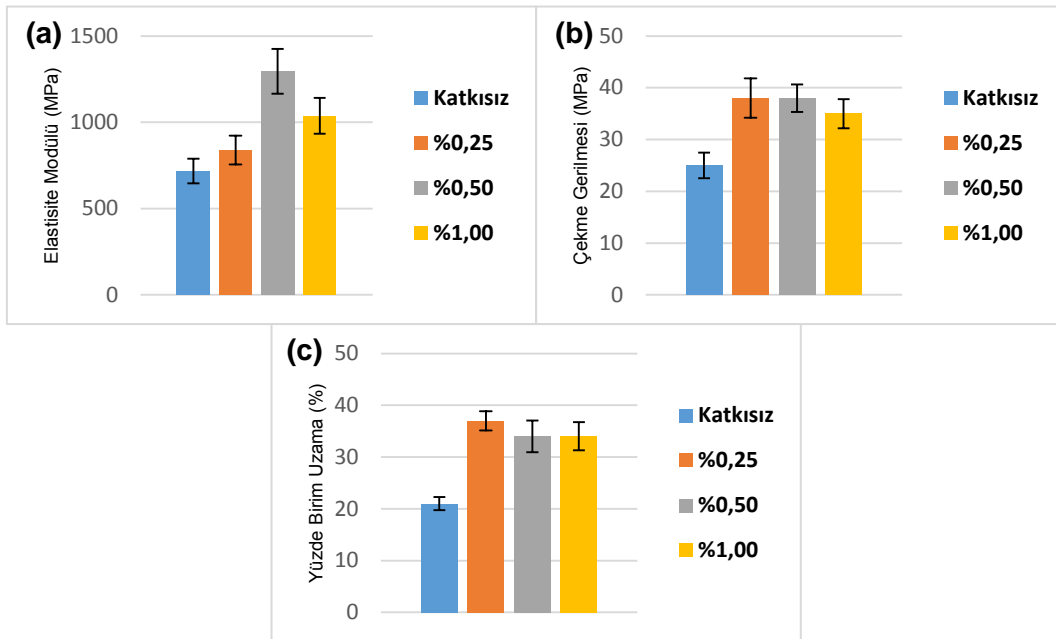
Şekil 5'de katkısız ve nanokil katkılı 3B polimerik yapıların elastisite modülü, çekme dayanımı ve yüzde birim uzaması karşılaştırılmıştır. Tüm konsantrasyonlardaki nanokil ilavesinin 3B katkısız polimer yapıya

nazaran mekanik özellikleri arttırdığı görülmüştür. Katkısız polimer yapıların çekme dayanımı nanokil eklenmesi ile beraber ortalama %45 oranında arttığı ve elastisite modülünde ise %25 oranlarında geliştiği görülmektedir. Ayrıca % kopma uzamasında ise nanokil oranı arttıkça malzemenin %21'ler den ortalama %35 oranlarına çıktığı yani sünek malzeme karakterizasyonu gösterdiği görülmektedir.

Şekil 5'de %1 oranındaki nanokil ilavelerinde topaklaşmadan ötürü mekanik değerlerde düşmeler gözlemlenmiş ve %0.5 nanokil konsantrasyona sahip polimer yapıların daha iyi mekanik dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. %0.5 konsantrasyonda elastisite modülünün (1296.98 MPa) ve çekme mukavemetinin (38.7 MPa) en yüksek değerlerde elde edilmiştir. Ayrıca her bir nanokil ilaveli yapılarda özellikle çekme dayanımı ve yüzde birim uzamanın birbirine yakın değerlerde olduğu da görülmüştür. Bunun sebebinin her bir 3B basılmış numunenin baskı işlemi sırasındaki lazer ışınının kürleştirdiği tabakaların aynı oryantasyonda (hizalamada) oluşmamasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Eng ve ark., 2017).



Şekil 4. Ağırlıkça (a) katkısız, (b) %0.25, (c) %0.5 ve (d) %1 nanokil ilavesindeki 3B basılan polimerik yapılardaki nanokil dağılımının SEM görüntüleri



Şekil 5. 3B basılan katkısız ve nanokil katkı polimer yapıların (a) Elastisite modülü, (b) Çekme dayanımı ve (c) yüzde kopma uzama (%) değerleri

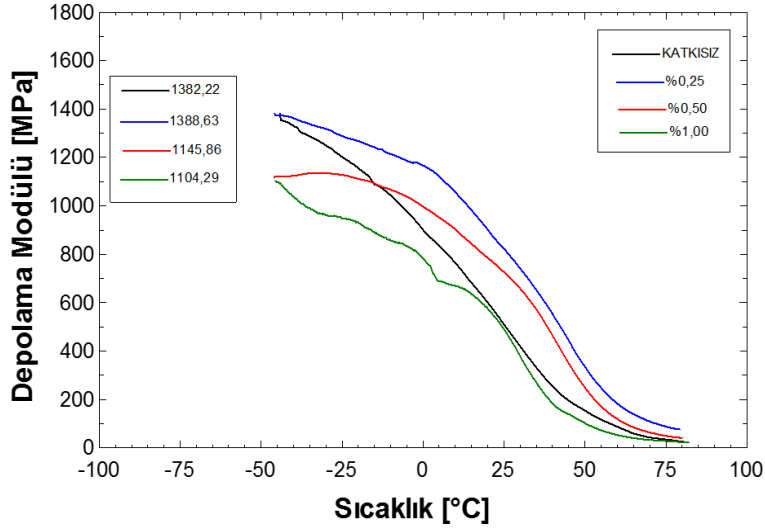
3B Nanokil Takviyeli Polimer Kompozitlerin Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda (katkısız, %0.25, %0.50 ve %1) nanokil içeren polimer yapıların depolama modülü-sıcaklık grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Eğri incelendiğinde başlangıçta %0.25 katkıli numunenin depolama modülü en fazladır. En az depolama modülü %1 katkıli numunede görülmüştür. En fazla depolama modülü %0.25 içeren numune, en az depolama modülü %1 içeren numuneye göre %25.74 daha fazla olmuştur. Sıcaklık artarken depolama modülü miktarı tüm numunelerde düşmektedir. Diğer numunelerle kıyasla katkısız numunenin depolama modülünde başlangıçtan itibaren belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Düşüş miktarındaki azalma polimer yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilmektedir. Düşüş miktarı artan çapraz bağ yoğunluğu ile azalmaktadır. Katkısız

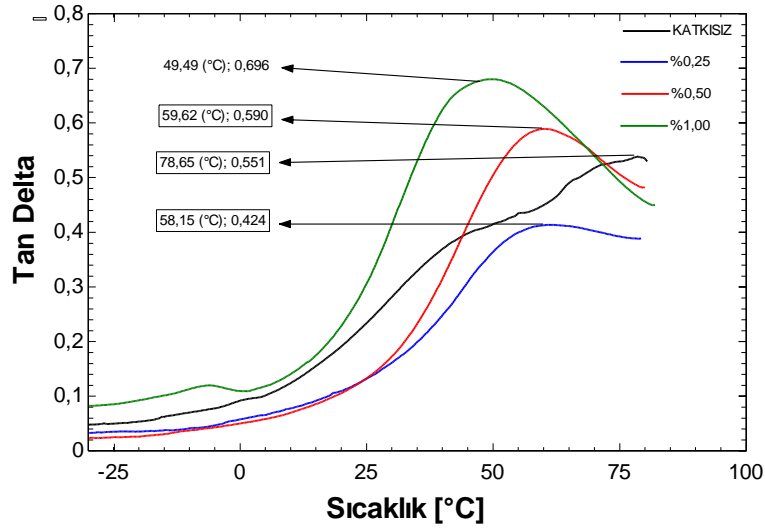
numunedeki çapraz bağ yoğunluğunun en az olduğu görülmektedir.

Camsı geçiş sıcaklığını tespit ettiğimiz değer $\tan \delta$ 'nin maksimum olduğu sıcaklık değeridir. Şekil 7'de $\tan \delta$ – sıcaklık grafiği katkısız ve farklı oranlarda nanokil içeren kompozit malzemeler için çizilmiştir. $\tan \delta$ değeri kayıp modülün depolanan modüle olan oranıdır. Eklenen nanokil, camsı geçiş sıcaklığı değerini tüm numuneler için azaltmıştır. Katkısız numune için ortalama 78.65 °C olan Tg değeri, %1 nanokil içeren numunede ortalama 49.49 °C'ye kadar düşmüştür.

Nanokil ilavesi kompozit malzemelerin $\tan \delta$ değerini arttırmıştır. Yüksek $\tan \delta$ değeri moleküler hareketin sınırlandırıldığı ve nanokil/matris etkileşiminin azalttığını göstermektedir. Bu da daha düşük sıcaklıklarda Tg değerine sebebiyet vermektedir.



Şekil 6. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların Depolama Modülü-Sıcaklık grafiği



Şekil 7. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların Tan Delta-Sıcaklık grafiği

SONUÇ

Bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, % 0.25, % 0.5 ve % 1) konsantrasyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarına yerleştirilmiş ve Formlabs 1+ 3B yazıcıda testlere uygun numuneler basılmıştır. Basılan numunelerin termal ve mekanik özelliklerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Çekme deneyi ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda;

- SEM görüntüleri incelendiğinde nanokillerin reçine içerisindeki homojenliğin en iyi %0.5 konsantrasyonda olduğu görülmektedir. %1 konsantrasyonda homojen olmayan bir dağılım ve nanopartiküllerde belirgin bir topaklaşma görülmüştür.
- Nanokil takviyeli 3B basılan polimerlerin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerini katkısız polimer yapılar göre arttığı görülmüştür. Sadece %1 nanokil ilave polimer yapılarda topaklaşma kaynaklı mekanik dayanım %0.5 nanokil ilavesine göre daha düşük çıkmıştır. %0.5 nanokil ilavesinin SLA yöntemi ile basılan 3B polimerik yapılarda optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

• Dinamik mekanik analiz sonuçlarına baktığımızda reçine içerisine nanokil takviye edilmesi, 3B basılan polimer yapıların camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. Nanokilin yalıtkan özelliğinden dolayı nanokilin topaklaşmasına bakılmaksızın artan nanokil miktarı ile daha az enerjinin depolandığı ve daha düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklık piklerinin görüldüğü gözlemlenmiştir. Bu aynı zamanda artan nanokil ilavesinin termal kararlılığını düşürdüğünün bir göstergesidir.

Mekanik dayanımı arttırılmış 3B basılabilen polimerik yapıların özellikle karmaşık ve özel amaçlı parçaların yaygın olarak üretildiği uçak, otomobil ve sağlık uygulamalarında alternatif bir ürün olarak kullanılabilceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Babu Valapa R, Loganathan S, Pugazhenth G, Thomas S, Varghese, TO, 2017. An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 29–81.
- Berman B, 2012. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*, 55 (2): 155–162.
- Bikas H, Stavropoulos P, Chryssolouris G, 2015 Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83 (1-4): 389–405.
- De Leon AC, Chen Q, Palaganas NB, Palaganas JO, Manapat J, Advincula RC, 2016. High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103: 141–155.
- Dos Santos MN, Opelt CV, Lafratta FH, Lepienski CM, Pezzin SH, Coelho LAF, 2011. Thermal and mechanical properties of a nanocomposite of a photocurable epoxy-acrylate resin and multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (13-14): 4318–4324.
- Eng H, Maleksaedi S, Yu S., Choong YYC, Wiria FE, Kheng RE, Wei J, Su P-C, Tham HP, 2017. Development of CNTs-filled photopolymer for projection stereolithography. *Rapid Prototyping Journal*, 23 (1): 129–136.
- Eng H, Maleksaedi S, Yu S, Choong YYC, Wiria FE, Tan CLC, Su PC, Wei J, 2017. 3D Stereolithography of Polymer Composites Reinforced with Orientated Nanoclay. *Procedia Engineering*, 216: 1-7.
- Frazier WE, 2014. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 (6): 1917–1928.
- Gurr M, Hofmann D, Ehm M, Thomann Y, Kübler R, Mülhaupt R, 2008. Acrylic Nanocomposite Resins for Use in Stereolithography and Structural Light Modulation Based Rapid Prototyping and Rapid Manufacturing Technologies. *Advanced Functional Materials*, 18 (16): 2390–2397.
- Hmeidat NS, Kemp JW, Compton BG, 2018. High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing. *Composites Science and Technology*, 160: 9–20.
- Kumar S, Hofmann M, Steinmann B, Foster EJ, Weder C, 2012. Reinforcement of Stereolithographic Resins for Rapid Prototyping with Cellulose Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (10): 5399–5407.
- Manapat JZ, Mangadlao JD, Tiu BDB, Tritchler GC, Advincula RC, 2017. High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (11): 10085–10093.
- Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D, 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143: 172–196.
- Paul DR, Robeson LM, 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites'', *Polymer*, 49 (15): 3187–3204.

- Sandoval JH, Soto KF, Murr LE, Wicker RB, 2006. Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing. *Journal of Materials Science*, 42 (1): 156–165.
- Sciancalepore C, Moroni F, Messori M, Bondioli F, 2017. Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach via 3D stereolithography. *Composites Communications*, 6: 11–16.
- Shirazi SFS, Gharekhani S, Mehrali M, Yarmand H, Metselaar HSC, Adib Kadri N, Osman NAA, 2015. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (3): 033502.
- Taormina G, Sciancalepore C, Bondioli F, Messori M, 2018. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles. *Polymers*, 10 (2): 212.
- Turner BN, Gold SA, 2015. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal*, 21 (3): 250–261.
- Vaezi M, Seitz H, Yang S, 2012. A review on 3D micro-additive manufacturing Technologies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 67 (5-8): 1721–1754.
- Voet VSD, Strating T, Schnelting GHM, Dijkstra P, Tietema M, Xu J, Woortman AJJ, Loos K, Jager J, Folkersma R, 2018. Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. *ACS Omega*, 3 (2): 1403–1408.
- Wang K, Chen L, Wu J, Toh ML, He C, Yee AF, 2005. Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms. *Macromolecules*, 38 (3): 788–800.
- Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D, 2017. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110: 442–458.
- Weng Z, Zhou Y, Lin W, Senthil T, Wu L, 2016. Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88: 234–242.
- Wong KV, Hernandez A, 2012. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, 1–10.
- Yuan S, Shen F, Chua CK, Zhou K, 2018. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Progress in Polymer Science*.

$H_1 = L_2(0, \pi; H)$ Uzayında İki Terimli Diferansiyel Operatörün Düzenli İzi

Özlem BAKŞI¹

ÖZET: Mevcut çalışmanın esas amacı Hilbert uzayında tanımlanmış bir kendine-eş diferansiyel operatör için bir iz formülü çıkarmaktır.

Anahtar Kelimeler: Hilbert Uzayı, Özdeğer, Spektrum, İz-sınıfı Operatör, Rezolvent Operatör.

The Regularized Trace of Two Terms Differential Operator in the Space

$$H_1 = L_2(0, \pi; H).$$

ABSTRACT: The main purpose of this present paper is to derive a trace formula for a selfadjoint differential operator which is defined in Hilbert space.

Keywords: Hilbert Space, Eigenvalue, Spectrum, Trace-class Operator, Resolvent Operator.

¹ Özlem BAKŞI (Orcid ID: 0000-0002-2423-8676), Yıldız Teknik Üniversitesi, Davutpaşa Kampüsü, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 34220 Esenler/ İstanbul.

*Sorumlu Yazar: Özlem BAKŞI, e-mail: baksi@yildiz.edu.tr

*Bu çalışma Özlem BAKŞI'nin araştırma makalesidir.

Geliş tarihi / *Received*: 15.10.2018

Kabul tarihi / *Accepted*: 17.03.2019

INTRODUCTION

The study of regularized trace of differential operators was started in the 20th century with the work of Gelfand and Levitan (Gelfand et al., 1953). They dealt with the Sturm-Liouville type of differential equation:

$$-y'' + q(x)y = \mu y, \quad y'(0) = y'(\pi) = 0$$

and obtained the formula $\sum_{n=0}^{\infty} (\mu_n - \lambda_n) = \frac{1}{4} [q(0) + q(\pi)]$; here μ_n are the eigenvalues of this operator and $\lambda_n = n^2$ are the eigenvalues of the same operator with $q(x) = 0$. This research provided the basis for new and important theory.

Many scientists focused on trace computation of various differential operators and obtained significant results. After the pioneering work by Gelfand and Levitan, Gelfand, Dikiy, Levitan, Gasymov, Sadovnichii (Dikiy, 1953; Gelfand et al., 1953; Dikiy, 1955; Gelfand, 1956; Gasymov, 1963; Levitan, 1964; Sadovnichii, 1966) investigated the regularized trace formulas. The list of these works on the subject is given by Sadovnichii and Podol'skii (Sadovnichii et al., 2009). The trace formulas of the abstract self-adjoint operators with continuous spectrum were investigated by some authors (Krein, 1953; Faddeev, 1957; Bayramoglu, 1986). Among the studies, regularized trace formulas for differential operators with operator coefficient play an important role (Adiguzel et al., 2004; Adiguzel et al., 2011; Baksi et al., 2017).

Let H be a separable Hilbert space. Let L be the operator in the space $H_1 = L_2(0, \pi; H)$ defined by differential expression:

$$\ell(y) = -y'' + Qy \text{ with boundary conditions } y'(0) = y(\pi) = 0. \tag{1}$$

Assume that the operator $Q(x)$ in the expression $\ell(y)$ satisfies the conditions:

(Q1) For every $x \in [0, \pi]$, $Q(x)$ is a self-adjoint kernel operator from H to H , and $Q(x)$ has second order continuous derivative with respect to the norm $\sigma_1(H)$ in $[0, \pi]$,

(Q2) $\|Q\| < 3/2$,

(Q3) There is an orthonormal basis in the space H such that $\sum_{f=1}^{\infty} \|Q(x)\varphi_f\| < \infty$.

Here, $\sigma_1(H) : H \rightarrow H$ is the space of kernel operators. The norms in H_1 and H are denoted by $\|\cdot\|_1$ and $\|\cdot\|$. Furthermore, the sum of eigenvalues of a kernel operator Q is denoted by $\text{tr } Q = \text{trace } Q$. The spectrum and resolvent of the operator L are denoted by $\sigma(L)$ and $\rho(L)$, respectively.

Suppose that the operator L_0 formed by differential expression:

$$\ell_0(y) = -y'' \quad \text{with the boundary conditions } y'(0) = y(\pi) = 0. \tag{2}$$

The spectrum of the operator L_0 is the set $\left\{ \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}_{e=1}^{\infty}$ and every point of this set is an eigenvalue

with infinite multiplicity. The orthonormal eigenvectors corresponding to eigenvalues $\left(e + \frac{1}{2} \right)^2$ are in

the form $\psi_{ef}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \left(e + \frac{1}{2} \right) x \cdot \varphi_f \quad (f = 1, 2, \dots)$.

Our purpose in this paper is to find the trace equality

$$\sum_{e=0}^{\infty} \left\{ \sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] - \frac{(2e+1)^2}{2\pi} \int_0^{\pi} \text{tr} Q(x) dx - c \right\} = \frac{1}{8} \text{tr} [Q''(0) - Q''(\pi) - 2Q^2(0) + 2Q^2(\pi)] \tag{3}$$

for the operator L . Here, $\{\lambda_{ef}\}_{f=1}^{\infty}$ is the set of the eigenvalues of the operator L , and belongs to the interval

$$I_e = \left[\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \|Q\|, \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 + \|Q\| \right] \quad (e = 0, 1, 2, \dots) \tag{2}$$

and $c = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \text{tr} Q^2(x) dx + \frac{1}{2\pi^2} \text{tr} \left[\int_0^{\pi} Q(x) dx \right]^2 - \frac{1}{2} [\text{tr} Q'(0) + \text{tr} Q'(\pi)]$.

MATERIALS AND METHODS

Let R_{λ}^0 and R_{λ} be resolvent operators of L_0 and L . One can prove that if $Q(x)$ satisfies the condition (Q3), then $QR_{\lambda}^0 : H_1 \rightarrow H_1$ is a kernel operator for every $\lambda \neq \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (e = 0, 1, 2, \dots)$. Let

$\{\lambda_{ef}\}_{f=1}^{\infty}$ be the eigenvalues on I_e of the operator L .

Theorem 2.1. If $Q(x)$ holds the conditions (Q2) and (Q3), the spectrum of the operator L is a subset of the intervals I_e which are pairwise disjoint and

(1) Every point different from $\left(e + \frac{1}{2} \right)^2$ on I_e is a discrete eigenvalue with finite multiplicity in $\sigma(L)$,

(2) $\left(e + \frac{1}{2} \right)^2$ can be an eigenvalue with finite or infinite multiplicity in $\sigma(L)$,

(3) $\lim_{f \rightarrow \infty} \lambda_{ef} = \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (e = 0, 1, 2, \dots)$.

Moreover, one can show that the series $\sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef} - \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (e=0, 1, 2, \dots)$ are absolutely convergent.

Since $R_{\lambda} - R_{\lambda}^0$ is a kernel operator in the space $\sigma_1(H_1)$, the formula

$$\text{tr}(R_{\lambda} - R_{\lambda}^0) = \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{f=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\lambda_{ef} - \lambda} - \frac{1}{\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda} \right] \tag{3}$$

is true for every $\lambda \in \rho(L)$ (Levitan et al., 1991). If we multiply with $\frac{\lambda^2}{2\pi i}$ both sides of “Eq. 5.” and integrate on the circle $|\lambda| = b_d = (d+1)^2$, we get the following equality

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda^2 \text{tr}(R_\lambda - R_\lambda^0) d\lambda = \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \left[\left(e + \frac{1}{2} \right)^4 - \lambda_{ef}^2 \right]. \tag{4}$$

By equality $R_\lambda - R_\lambda^0 = -R_\lambda Q R_\lambda^0$ and “Eq. 6.”, we have

$$\sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \left[\left(e + \frac{1}{2} \right)^4 - \lambda_{ef}^2 \right] = \sum_{s=1}^N \frac{(-1)^s}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda^2 \text{tr}(R_\lambda^0 (Q R_\lambda^0)^s) d\lambda + \frac{(-1)^{N+1}}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda^2 \text{tr}(R_\lambda^0 (Q R_\lambda^0)^{N+1}) d\lambda \tag{7}$$

where N is a positive integer. Let

$$K_{ds} = \frac{(-1)^{s+1}}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda^2 \text{tr} [R_\lambda^0 (Q R_\lambda^0)^s] d\lambda, \tag{5}$$

$$K_d^{(N)} = \frac{(-1)^N}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \text{tr} [R_\lambda (Q R_\lambda^0)^{N+1}] d\lambda. \tag{6}$$

Then “Eq. 7.” becomes

$$\sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] = \sum_{s=1}^N K_{ds} + K_d^{(N)}. \tag{7}$$

Since $Q R_\lambda^0$ is a kernel operator for every $\lambda \neq \left(e + \frac{1}{2} \right)^2$ in the space $\sigma_1(H_1)$, one can prove that $Q R_\lambda^0$ is

analytic with respect to norm in $\sigma_1(H_1)$ in the domain $\square - \left\{ \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}_{e=0}^{\infty}$ and the formula

$$K_{ds} = \frac{(-1)^s}{\pi i s} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \text{tr} [(Q R_\lambda^0)^s] d\lambda, \tag{8}$$

is satisfied.

RESULTS AND DISCUSSION

In the last section, a formula for second regularized trace of the operator L will be found. By “Eq. 11.”

$$K_{d1} = -\frac{1}{\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \text{tr} (R_\lambda (Q R_\lambda^0)) d\lambda \tag{12}$$

$$= 2 \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{f=1}^{\infty} (Q \psi_{ef}, \psi_{ef}) \frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \frac{\lambda d\lambda}{\lambda - \left(e + \frac{1}{2} \right)^2} \tag{9}$$

$$= \frac{4}{\pi} \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \int_0^{\pi} \cos^2 \left[\left(e + \frac{1}{2} \right) x \right] (Q(x) \varphi_f, \varphi_f) dx \tag{10}$$

$$= \frac{2}{\pi} \sum_{e=0}^d \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \int_0^\pi \text{tr} Q(x) dx + \frac{2}{\pi} \sum_{e=0}^d \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \int_0^\pi \text{tr} Q(x) \cos \left[(2e+1)x \right] dx \tag{11}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d (2e+1)^2 \int_0^\pi \text{tr} Q(x) dx - \frac{d+1}{2\pi} \left[\text{tr} Q'(0) + \text{tr} Q'(\pi) \right] - \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d \int_0^\pi \text{tr} Q'(x) \cos \left[(2e+1)x \right] dx . \tag{12}$$

We now evaluate K_{d2} , by “Eq. 11.”

$$K_{d2} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \text{tr} \left[(QR_\lambda^0)^2 \right] d\lambda = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \sum_{e=0}^\infty \sum_{f=1}^\infty \left((QR_\lambda^0)^2 \psi_{ef}, \psi_{ef} \right) d\lambda . \tag{13}$$

Moreover, we know that $(QR_\lambda^0)(\psi_{ef}) = Q\psi_{ef} \cdot \left(-\lambda + \left(e + \frac{1}{2} \right)^2 \right)^{-1}$ and

$$(QR_\lambda^0)^2(\psi_{ef}) = QR_\lambda^0(QR_\lambda^0 \psi_{ef}) \tag{14}$$

$$= \left(\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right)^{-1} QR_\lambda^0 \left(\sum_{r=0}^\infty \sum_{q=1}^\infty (Q\psi_{ef}, \psi_{rq})_1 \psi_{rq} \right) \tag{15}$$

$$= \left(\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right)^{-1} \left(\sum_{r=0}^\infty \sum_{q=1}^\infty \frac{(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})_1 Q\psi_{rq}}{\left(\left(r + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right)} \right) . \tag{16}$$

If we substitute “Eq. 20.” in “Eq. 17.”

$$K_{d2} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \left[\sum_{e=0}^\infty \sum_{f=1}^\infty \sum_{r=0}^\infty \sum_{q=1}^\infty \frac{(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})(Q\psi_{rq}, \psi_{ef})}{\left(\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right) \left(\left(r + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right)} \right] d\lambda \tag{17}$$

$$= \sum_{e=0}^\infty \sum_{f=1}^\infty \sum_{r=0}^\infty \sum_{q=1}^\infty |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 \frac{1}{2\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} \frac{\lambda d\lambda}{\left(\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right) \left(\left(r + \frac{1}{2} \right)^2 - \lambda \right)} \tag{18}$$

$$= \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^\infty \sum_{r=0}^d \sum_{q=1}^\infty |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 + 2 \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^\infty \sum_{r=d+1}^\infty \sum_{q=1}^\infty |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 \frac{\left(e + \frac{1}{2} \right)^2}{\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(r + \frac{1}{2} \right)^2} + 2 \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^\infty \sum_{r=d+1}^\infty \sum_{q=1}^\infty |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 \frac{\left(e + \frac{1}{2} \right)^2}{\left(e + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(r + \frac{1}{2} \right)^2} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 - \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{r=d+1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \left(1 + \frac{2\left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \right) |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})| \\
 &- \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{r=d+1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \left(1 + \frac{2\left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \right) |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 \tag{20}
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \|Q\psi_{ef}\|_1^2 - \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{r=d+1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 \tag{21}$$

is found. Let

$$\beta_d(f, q) = \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2. \tag{22}$$

Then we get

$$K_{d2} = \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \|Q\psi_{ef}\|_1^2 - \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \beta_d(f, q). \tag{23}$$

We now investigate $\beta_d(f, q)$. Since

$$\begin{aligned}
 |(Q\psi_{ef}, \psi_{rq})|^2 &= \frac{1}{\pi^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \right|^2 \\
 &+ \frac{2}{\pi^2} \operatorname{Re} \left[\int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \int_0^{\pi} \overline{(Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e+r+1)xdx} \right] \\
 &+ \frac{1}{\pi^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e+r+1)xdx \right|^2, \tag{24}
 \end{aligned}$$

then β_d is in the form:

$$\beta_d = \frac{1}{\pi^2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \right|^2$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{2}{\pi^2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \\
 & \times \operatorname{Re} \left[\int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \cdot \int_0^{\pi} \overline{(Q(x)\varphi_f, \varphi_q)} \cos(e+r+1)xdx \right] \\
 & + \frac{1}{\pi^2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e+r+1)xdx \right|^2.
 \end{aligned} \tag{25}$$

If we take

$$\beta_{d1} = \pi^{-2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \right|^2, \tag{26}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{d2} & = \frac{2}{\pi^2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \\
 & \times \operatorname{Re} \left[\int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \int_0^{\pi} \overline{(Q(x)\varphi_f, \varphi_q)} \cos(e+r+1)xdx \right],
 \end{aligned} \tag{27}$$

$$\beta_{d3} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{e=0}^d \sum_{r=d+1}^{\infty} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e+r+1)xdx \right|^2, \tag{28}$$

and if we express β_d in terms of β_{d1} , β_{d2} and β_{d3} in “Eq. 29.”, we have $\beta_d(f, q) = \beta_{d1} + \beta_{d2} + \beta_{d3}$. Now, we calculate an asymptotic formula for the sum

$$\sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \beta_{d1}. \tag{29}$$

For any integers $d \geq 1$ and $i \geq 1$, let $E_{di} = \{(r, e) : r, e \in N; r - e = i; e \leq d; r > d\}$ then one can write “Eq. 30.” such that

$$\begin{aligned}
 \beta_{d1} & = \pi^{-2} \sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{e, r \in E_{di}} \frac{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(e + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(r + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(e + \frac{1}{2}\right)^2} \right) \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos(e-r)xdx \right|^2 \\
 & = \pi^{-2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\sum_{e, r \in E_{di}} \left(1 + \frac{2(2e+1)^2}{(2r+1)^2 - (2e+1)^2} \right) \right] \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2.
 \end{aligned} \tag{30}$$

Let us calculate the sum

$$\sum_{e,r \in E_{di}} \left(1 + \frac{2(2e+1)^2}{(2r+1)^2 - (2e+1)^2} \right). \tag{31}$$

If we take $i \leq d+1$

$$\sum_{e,r \in E_{di}} \frac{(2e+1)^2}{(2r+1)^2 - (2e+1)^2} = \frac{d}{2} + \frac{2-i}{2} + \sum_{s=0}^{i-1} \frac{i}{4(2d-2s+1)+4i}, \tag{32}$$

and

$$\sum_{s=0}^{i-1} \frac{i}{2(2d-2s+i+1)} = i \sum_{s=0}^{i-1} \frac{1}{2(d+(d-s)+(i-s)+1)} < i \sum_{s=0}^{i-1} \frac{1}{2d} = \frac{i^2}{2d}. \tag{33}$$

By using “Eq.36.” and “Eq.37.”, we rewrite the sum (35) for $i \leq d+1, i \geq 1, d \geq 2$

$$\sum_{e,r \in E_{di}} \left(1 + \frac{2(2e+1)^2}{(2r+1)^2 - (2e+1)^2} \right) = d + 2 + i^2 O(d^{-1}). \tag{34}$$

Here, $O(d^{-1})$ which satisfies inequality $0 < O(d^{-1}) < d^{-1}$, depends on d and i .

Similarly, for $i \geq d+1$, the sum (35) becomes

$$\sum_{e,r \in E_{di}} \left(1 + \frac{2(2e+1)^2}{(2r+1)^2 - (2e+1)^2} \right) = O(d) \quad (d \geq 2) \tag{35}$$

is obtained, where $O(d)$ which satisfies inequality $|O(d)| < 4d$, depends on d and i .

Substituting “Eq.38.” and “Eq.39.” into “Eq. 33.”, we get

$$\begin{aligned} \beta_{d1} &= \pi^{-2} \sum_{i=1}^{d+1} (d + 2 + i^2 O(d^{-1})) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 \\ &+ \pi^{-2} \sum_{i=d+2}^\infty O(d) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 = \pi^{-2} (d + 2) \sum_{i=1}^\infty \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 \\ &+ \pi^{-2} \sum_{i=1}^{d+1} i^2 O(d^{-1}) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 + \pi^{-2} \sum_{i=d+2}^\infty O(d) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2. \end{aligned} \tag{36}$$

Since

$$\frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^\infty \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 = \frac{1}{2} \int_0^\pi |(Q(x)\varphi_f, \varphi_q)|^2 dx - \frac{1}{2\pi} \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) dx \right|^2,$$

then we substitute last equality in “Eq. 40.”:

$$\begin{aligned} \beta_{d1} &= \frac{d+2}{2\pi} \int_0^\pi |(Q(x)\varphi_f, \varphi_q)|^2 dx - \frac{d+2}{2\pi^2} \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) dx \right|^2 + \pi^{-2} \sum_{i=1}^{d+1} i^2 O(d^{-1}) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 \\ &+ \pi^{-2} \sum_{i=1}^{d+1} i^2 O(d) \left| \int_0^\pi (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx \right|^2 \end{aligned} \tag{37}$$

is obtained. Substituting “Eq. 41.” into “Eq. 33.”,

$$\begin{aligned} \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \beta_{d1} &= \frac{d+2}{2\pi} \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \int_0^{\pi} |(Q(x)\varphi_f, \varphi_q)|^2 dx - \frac{d+2}{2\pi^2} \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) dx \right|^2 \\ &+ \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{d+1} i^2 O(d^{-1}) \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx dx \right|^2 \\ &+ \frac{1}{\pi^2} \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{i=d+2}^{\infty} O(d) \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx dx \right|^2. \end{aligned} \tag{38}$$

Moreover,

$$\sum_{q=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{d+1} i^2 O(d^{-1}) \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx dx \right|^2 = O(d^{-1}), \tag{39}$$

and

$$\sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{i=d+2}^{\infty} O(d) \left| \int_0^{\pi} (Q(x)\varphi_f, \varphi_q) \cos idx dx \right|^2 = O(d^{-1}), \tag{40}$$

are obtained. If we substitute “Eq. 43.” and “Eq. 44.” into “Eq. 42.”, we have

$$\sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \beta_{d1} = -\frac{d+2}{2\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) dx + \frac{d+2}{2\pi^2} tr \left(\int_0^{\pi} Q(x) dx \right)^2 + O(d^{-1}). \tag{41}$$

Since $Q(x)$ satisfies conditions (Q1)–(Q3), then

$$\left| \sum_{f=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \beta_{dk} \right| \leq cd^{-1}. \quad (k = 2, 3) \tag{42}$$

By using “Eq. 27.”, “Eq. 45.” and “Eq. 46.”

$$K_{d2} = \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \|Q\psi_{ef}\|^2 - \frac{d+2}{2\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) dx + \frac{d+2}{2\pi^2} tr \left(\int_0^{\pi} Q(x) dx \right)^2 + O(d^{-1}) \tag{43}$$

is obtained. Now, we calculate the sum on the right side of “Eq. 47.”:

$$\begin{aligned} \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \|Q\psi_{ef}\|^2 &= \frac{2}{\pi} \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \int_0^{\pi} \cos^2 \left(e + \frac{1}{2} \right) x (Q^2(x)\varphi_f, \varphi_f) dx \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \int_0^{\pi} (1 + \cos(2e+1)x) (Q^2(x)\varphi_f, \varphi_f) dx = \frac{d+1}{\pi} \int_0^{\pi} \sum_{f=1}^{\infty} (Q^2(x)\varphi_f, \varphi_f) dx \\ &+ \frac{d+1}{\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) \cos(2e+1)x dx = \frac{d+1}{\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) dx + \frac{d+1}{\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) \cos(2e+1)x dx \end{aligned} \tag{44}$$

If we substitute “Eq. 48.” in “Eq. 47.”

$$K_{d2} = \frac{d}{2\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) dx + \frac{d+1}{\pi} \int_0^{\pi} tr Q^2(x) \cos(2e+1)x dx + \frac{d+2}{2\pi^2} tr \left(\int_0^{\pi} Q(x) dx \right)^2 + O(d^{-1}) \tag{49}$$

On the other hand, one can show there exists $c > 0$ such that

$$\|QR_{\lambda}^0\|_{\sigma_1(H_1)} < c \tag{45}$$

and

$$\|R_{\lambda}^0\| < cd^{-1}, \|R_{\lambda}\| < cd^{-1} \text{ for } |\lambda| = b_d = (d+1)^2. \tag{46}$$

From “Eq.9.”, “Eq.11.”, “Eq.50.” and “Eq.51.”, we have

$$\begin{aligned}
 |K_{ds}| &= \frac{1}{\pi i} \left| \int_{|\lambda|=b_d} \lambda \operatorname{tr}(QR_\lambda^0)^s d\lambda \right| \leq \frac{1}{\pi i} \int_{|\lambda|=b_d} |\lambda| |\operatorname{tr}(QR_\lambda^0)^s| d\lambda \leq \frac{b_d}{\pi s} \int_{|\lambda|=b_d} \|(QR_\lambda^0)^s\|_{\sigma_1(H_1)} d\lambda \\
 &\leq \frac{b_d}{\pi s} \int_{|\lambda|=b_d} \|QR_\lambda^0\|_{\sigma_1(H_1)} \|(QR_\lambda^0)^{s-1}\| d\lambda \leq \frac{cb_d}{\pi s} \int_{|\lambda|=b_d} d^{1-s} d\lambda < cs^{-1} d^{5-s}, \tag{47}
 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 |K_d^{(N)}| &= \frac{1}{2\pi} \left| \int_{|\lambda|=b_d} \lambda^2 \operatorname{tr}[R_\lambda(QR_\lambda^0)^{N+1}] d\lambda \right| \leq \frac{b_d^2}{2\pi} \int_{|\lambda|=b_d} \|R_\lambda(QR_\lambda^0)^{N+1}\|_{\sigma_1(H_1)} d\lambda \\
 &\leq b_d^2 \int_{|\lambda|=b_d} \|R_\lambda\| \|(QR_\lambda^0)^{N+1}\|_{\sigma_1(H_1)} d\lambda \leq cb_d^2 d^{-1} \int_{|\lambda|=b_d} \|(QR_\lambda^0)^N\| \cdot \|QR_\lambda^0\|_{\sigma_1(H_1)} d\lambda \leq cd^{5-N}. \tag{48}
 \end{aligned}$$

From “Eq. 52.” and “Eq. 53.”

$$\lim_{d \rightarrow \infty} K_{ds} = 0 \quad \text{for } s \geq 6 \tag{49}$$

and

$$\lim_{d \rightarrow \infty} K_d^{(N)} = 0 \quad \text{for } N \geq 6 \tag{55}$$

are obtained.

Theorem 3.1. If $Q(x)$ satisfies the conditions (Q1) – (Q3), then

$$\sum_{e=0}^{\infty} \left\{ \sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] - \frac{(2e+1)^2}{2\pi} \int_0^\pi \operatorname{tr}Q(x) dx - c \right\} = \frac{1}{8} \operatorname{tr}[Q''(0) - Q''(\pi) - 2Q^2(0) + 2Q^2(\pi)].$$

Here, $c = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \operatorname{tr}Q^2(x) dx + \frac{1}{2\pi^2} \operatorname{tr} \left[\int_0^\pi Q(x) dx \right]^2 - \frac{1}{2\pi} [\operatorname{tr}Q'(0) + \operatorname{tr}Q'(\pi)].$

Proof: By “Eq.10.”, “Eq.16.”, and “Eq.49.”, we can write for $N=6$

$$\begin{aligned}
 \sum_{e=0}^d \sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] &= \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d (2e+1)^2 \int_0^\pi \operatorname{tr}Q(x) dx - \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d [\operatorname{tr}Q'(0) + \operatorname{tr}Q'(\pi)] \\
 &\quad - \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d \int_0^\pi \operatorname{tr}Q''(x) \cos(2e+1)x dx + \frac{d}{2\pi} \int_0^\pi \operatorname{tr}Q^2(x) dx + \frac{d+2}{2\pi^2} \operatorname{tr} \left(\int_0^\pi Q(x) dx \right)^2 \\
 &\quad + \frac{1}{\pi} \sum_{e=0}^d \int_0^\pi \operatorname{tr}Q^2(x) \cos(2e+1)x dx + O(d^{-1}) + \sum_{s=3}^6 K_{ds} + K_d^{(6)} \tag{56}
 \end{aligned}$$

is obtained. From “Eq. 56.”

$$\sum_{e=0}^d \left\{ \sum_{f=1}^{\infty} \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] - \frac{(2e+1)^2}{2\pi} \int_0^\pi \operatorname{tr}Q(x) dx - c \right\}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{e=0}^d \int_0^\pi (2trQ^2(x) - trQ''(x)) \cos(2e+1)x dx$$

$$+ \sum_{s=3}^6 K_{ds} + K_d^{(6)} + \frac{1}{2\pi^2} tr \left[\int_0^\pi Q(x) dx \right]^2 - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi trQ^2(x) dx + O(d^{-1}), \tag{57}$$

where $c = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi trQ^2(x) dx + \frac{1}{2\pi^2} tr \left[\int_0^\pi Q(x) dx \right]^2 - \frac{1}{2\pi} [trQ'(0) + trQ'(\pi)]$.

Moreover, we can show that

$$\lim_{d \rightarrow \infty} K_{ds} = 0 \quad (s = 3, 4, 5). \tag{58}$$

By using “Eq.54.”, “Eq.55.”, “Eq.56.” and “Eq.58.”, as $d \rightarrow \infty$

$$\sum_{e=0}^\infty \left\{ \sum_{j=1}^\infty \left[\lambda_{ef}^2 - \left(e + \frac{1}{2} \right)^4 \right] - \frac{(2e+1)^2}{2\pi} \int_0^\pi trQ(x) dx - c \right\}$$

$$= \frac{1}{8} tr [Q''(\pi) - Q''(0) + 2Q^2(0) - 2Q^2(\pi)] + \frac{1}{2\pi^2} tr \left(\int_0^\pi Q(x) dx \right)^2 - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi trQ^2(x) dx \tag{59}$$

is found. The theorem is proved. The last equality is called ‘‘Second Regularized Trace Formula for Self- Adjoint Differential Operator’’.

CONCLUSION

In this work, we consider the self-adjoint operator with bounded operator coefficient in the infinite dimensional Hilbert space. In early studies on this subject, the coefficient of a self-adjoint operator has been considered as a scalar function. However, it is more important to have the operator coefficient for a self-adjoint operator in these type studies.

REFERENCES

Adıguzelov EE, (1976). About the trace of the difference of two Sturm-Liouville operators with the operator coefficient. Iz. An Az. SSR, Seriya Fiz-Tekn. i Mat. Nauk, 5: 20-24.

Adıguzelov E, Baksi O, (2004). On the regularized trace of the differential operator equation given in a finite interval. Journal of Engineering and Natural Science, Sigma, 1: 47-55.

Adıguzelov E, Sezer Y, (2011). The second regularized trace of a self adjoint differential operator given in a finite interval with bounded operator coefficient. Mathematical and Computer Modeling, 53: 553-565.

Baksi O, Karayel S, Sezer Y, (2017). Second regularized trace of a differential operator with second order unbounded operator coefficient given in a finite interval. Operators and Matrices, 11(3): 735-747.

Bayramoglu M, (1986). The trace formula for the abstract Sturm-Liouville equation with continuous spectrum. Akad. Nauk Azerb. SSR., Inst. Fiz., Baku, Preprint 6, 34.

Chalilova RZ, (1976). On arranging Sturm-Liouville operator equation’s trace. Funks, Analiz, Teoriya funktsiy i ik pril-Mahaçkala, 3 (part I), 154-161.

Dikiy LA, (1953). About of a formula of Gelfand-Levitan. Uspekhi Matematicheskikh Nauk, 8: 119-123.

- Dikiy LA, (1955). The Zeta Function of an ordinary differential equation on a finite interval. *IZV. Akad. Nauk. SSSR*, 19(4): 187-200.
- Faddeev LD, (1957). On the expression for the trace of the difference of two singular differential operators of the Sturm Liouville Type. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 115(5): 878-881.
- Fulton CT, Pruess SA, (1994). Eigenvalue and eigenfunction asymptotics for regular Sturm-Liouville problems. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 188(1): 297-340.
- Gasymov MG, (1963). On the sum of differences of eigenvalues of two self adjoint operators. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 150(6): 1202-1205.
- Gelfand IM, Levitan BM, (1953). On a formula for eigenvalues of a differential operator of second order. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 88: 593-596.
- Gelfand IM, (1956). On the identities for eigenvalues of differential operator of second order. *Uspekhi Mat. Nauk (N.S.)*, 11(1): 191-198.
- Gohberg IC, Krein MG, (1969). Introduction to the theory of linear non-self adjoint operators. *Translation of Mathematical Monographs*, Vol. 18 (AMS, Providence, RI.)
- Gorbachuk, VI, (1975). On the asymptotic behavior of the eigenvalues of boundary value problems for differential equations in a space of vector valued functions. *Ukr. Matem. J.*, 27(5): 657-664.
- Halberg CJ, Kramer VA, (1960). A generalization of the trace concept. *Duke Mathematical Journal*, 27(4): 607-618.
- Karayel S, Sezer Y, (2015). The regularized trace formula for a fourth-order differential operator given in a finite interval. *Journal of Inequalities and Applications*, 316: 1-10.
- Krein MG, (1953). The trace formula in the perturbation theory. *Matem.*, 56.33(153): 597-626.
- Levitan BM, Sargsyan IS, 1991. *Sturm-Liouville and Dirac Operators*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- Levitan BM, (1964). Calculation of the regularized trace for the Sturm Liouville Operator. *Uspekhi Mat. Nauk*, 19(1): 161-165.
- Lidskiy VB, Sadovnicij VA, (1967). The regularized sum of roots of complete functions belonging to a class. *Funks. analiz i pril.*, 1: 52-59.
- Maksudov FG, Baiamoglu M, Adiguzelov EE, (1984). On regularized trace of Sturm-Liouville operator on a finite interval with the unbounded operator coefficient. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 30: 169-173.
- Sadovnichii VA, (1966). On the trace of the difference of two ordinary differential operators of higher order. *Differ. Uravn.*, 2(12): 1611-1624.
- Sadovnichii VA, Podol'skii VE, (2009). Traces of Differential Operators. *Differential Equations*, 45(4): 477-493.
- Sen E, Bayramov A, Orucoglu K, (2015). The regularized trace formula for a differential operator with unbounded operator coefficient. *Advanced Studies in Contemporary Mathematics*, 25: 583-591.
- Sen E, Bayramov A, Orucoglu K, (2016). Regularized trace formula for higher order differential operators with unbounded coefficient. *Electronic Journal of Differential Equations*, 2016: 1-12.
- Sen E, (2017). A regularized trace formula and oscillation of eigenfunctions of a Sturm-Liouville operator with retarded argument at 2 points of discontinuity. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 40: 7051-7061.
- Yang C-F, (2013). New trace formula for the matrix Sturm-Liouville equation with eigen parameter dependent boundary conditions. *Turk. J. Math.*, 37: 278-285.

Absolute Summability Factors Related to the Summability Method $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$

Fadime GÖKÇE¹

ABSTRACT: By (A, B) , we denote the set of all sequences ϵ such that $\sum a_n \epsilon_n$ is summable B whenever $\sum a_n$ is summable A where A and B are two summability methods. In this study, applying the main theorems in (Gökçe and Sarıgöl, 2018) to summability factors, we characterize the sets $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n|)$ and $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n, \psi|(\lambda))$. Also, in the special case, we get some well-known results.

Keywords: Absolute weighted summability, summability factors, matrix transformations, sequence spaces.

$|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$ Toplanabilme Metodu ile İlgili Mutlak Toplanabilme Çarpanları

ÖZET: A ve B iki toplanabilme metodu olmak üzere $\sum a_n$, A toplanabilir iken $\sum a_n \epsilon_n$, B toplanabilir olacak şekildeki bütün ϵ dizilerinin kümesi (A, B) ile gösterilir ve ϵ dizisine toplanabilme çarpanı adı verilir. Bu çalışmada, (Gökçe ve Sarıgöl, 2018) tarafından verilen teoremler yardımıyla $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n|)$ ve $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n, \varphi|(\lambda))$ toplanabilme çarpanları kümeleri karakterize edilmiştir. Ayrıca özel durumlarda, bilinen bazı sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mutlak ağırlıklı ortalama toplanabilme, toplanabilme çarpanı, matris dönüşümleri, dizi uzayları.

¹ Fadime GÖKÇE (Orcid ID: 0000-0003-1819-3317), Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Fadime GÖKÇE, e-mail: fgokce@pau.edu.tr

INTRODUCTION

Let $\sum a_v$ be a given infinite series with partial sum s_n , $\theta = (\theta_n)$ be any sequence of positive real numbers and $\mu = (\mu_n)$ be any bounded sequence of positive real numbers. If

$$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n^{\mu_{n-1}} |A_n(s) - A_{n-1}(s)|^{\mu_n} < \infty \quad (1)$$

where

$$A_n(s) = \sum_{v=0}^{\infty} a_{nv} s_v,$$

then the series $\sum a_v$ is said to be summable $|A, \theta|(\mu)$ (Gökçe and Sarigöl, 2018).

Let (p_n) be a sequence of nonnegative numbers with $P_n = p_0 + p_1 + \dots + p_n \rightarrow \infty$ as $n \rightarrow \infty$ ($P_{-1} = p_{-1} = 0$). If we take the weighted mean matrix instead of A , the summability $|A, \theta|(\mu)$ is reduced to the summability $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$, and also the space of all series summable by $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$ is defined as follows (Gökçe and Sarigöl, 2018)

$$|\bar{N}_p^\theta|(\mu) = \left\{ a = (a_v) : \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n^{\mu_{n-1}} \left| \frac{p_n}{P_n P_{n-1}} \sum_{v=1}^n P_{v-1} a_v \right|^{\mu_n} < \infty \right\}.$$

One gives the weighted mean matrix by

$$a_{nv} = \begin{cases} p_v/P_n, & 0 \leq v \leq n \\ 0, & v > n. \end{cases}$$

The series-to-sequence transformations corresponding to the summability $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$

$$T_0 = a_0 \theta_0^{1/\mu_0^*}, T_n = \theta_n^{1/\mu_n^*} \frac{p_n}{P_n P_{n-1}} \sum_{v=1}^n P_{v-1} a_v, n \geq 1 \quad (2)$$

define the sequence (T_n) . Also, a few calculations show that its inverse transformation is as follows:

$$a_n = \theta_n^{-1/\mu_n^*} \frac{P_n}{p_n} T_n - \theta_{n-1}^{-1/\mu_{n-1}^*} \frac{P_{n-2}}{p_{n-1}} T_{n-1}, n \geq 0. \quad (3)$$

Now, we assume that $0 < \inf \mu_n < \infty$ and μ_n^* is conjugate of μ_n , i.e., $1/\mu_n^* + 1/\mu_n = 1$ for $\mu_n > 0$, $1/\mu_n^* = 0$ for $\mu_n = 1$ in the whole paper.

Note that the summability $|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu)$ reduces to some well-known methods in special case of μ and θ . For example, if we take $\mu_n = k$ for all $n \geq 0$, then we have the summability $|\bar{N}, p_n, \theta|_k$ (Sarigöl, 2011) and the summability $|\bar{N}, p_n|_k$ with $\theta_n = P_n/p_n$ (Orhan and Sarigöl, 1993).

MATERIALS AND METHODS

Let A and B be two summability methods. If $\sum a_n \epsilon_n$ is summable B whenever $\sum a_n$ is summable A , then it is said that ϵ is summability factor of type (A, B) , denoted by $\epsilon \in (A, B)$. In this paper, applying the main theorems in (Gökçe and Sarigöl, 2018) to summability factors, we characterize the sets $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n|)$ and $(|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n, \psi|(\lambda))$ where (θ_n) and (ψ_n) are sequences of positive numbers and (μ_n) and (λ_n) are arbitrary bounded sequences of positive numbers. Also, in the special case, we get some well-known results.

Definition 2.1 Let f and g be any real valued functions defined on some unbounded subset of the positive real numbers. Then, $f(x) = O(g(x))$ if and only if there exists a positive real number M and a real number x_0 such that $|f(x)| \leq M g(x)$ for all $x \geq x_0$.

Lemma 2.2 Let $k \geq 1$ and (p_n) be a sequence of positive numbers. If $P_n = p_0 + p_1 + \dots + p_n \rightarrow \infty$ as $n \rightarrow \infty$ ($P_{-1} = p_{-1} = 0$), then

$$\frac{1}{kP_{v-1}^k} \leq \sum_{n=v}^{\infty} \frac{p_n}{P_n P_{n-1}^k} \leq \frac{1}{P_{v-1}^k},$$

(Sarigöl, 2016).

Theorem 2.3 Let $A = (a_{nv})$ be an infinite matrix of complex numbers and (θ_n) be a sequence of positive numbers. If $\mu = (\mu_n)$ is an arbitrary bounded sequence of positive numbers such that $\mu_n > 1$ for all n , then $A \in (|\bar{N}_p^\theta|(\mu), |\bar{N}_q|)$ if and only if there exists an integer $M > 1$ such that, for $n = 0, 1, \dots$,

$$\sup_m \left| \frac{M^{-1} P_m a_{nm}}{\theta_m^{1/\mu_m^*} p_m} \right|^{\mu_m^*} < \infty, \quad (4)$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} |M^{-1} \hat{a}_{nv}|^{\mu_v^*} < \infty, \quad (5)$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{M^{-1} q_n}{Q_n Q_{n-1}} \left| \sum_{j=1}^n Q_{j-1} \hat{a}_{jv} \right| \right)^{\mu_v^*} < \infty \quad (6)$$

where

$$\hat{a}_{nv} = \frac{P_v}{\theta_v^{1/\mu_v^*} p_v} \left(a_{nv} - \frac{P_{v-1}}{P_v} a_{n,v+1} \right),$$

(Gökçe and Sarigöl, 2018).

Theorem 2.4 Let $A = (a_{nv})$ be an infinite matrix of complex numbers, (θ_n) and (ψ_n) be sequences of positive numbers. If $\mu = (\mu_n)$ and $\lambda = (\lambda_n)$ are any bounded sequences of positive numbers such that $\mu_n \leq 1$ and $\lambda_n \geq 1$ for all n , then, $A \in (|\bar{N}_p^\theta|(\mu), |\bar{N}_q^\psi|(\lambda))$ if and only if there exists an integer $M > 1$ such that, for $n = 0, 1, \dots$,

$$\sup_v |\hat{a}_{nv}|^{\mu_v} < \infty, \quad (7)$$

$$\sup_m \left| \frac{P_m a_{nm}}{\theta_m^{1/\mu_m^*} p_m} \right| < \infty, \quad (8)$$

and

$$\sup_v \sum_{n=1}^{\infty} \left| \frac{\psi_n^{1/\lambda_n} q_n M^{-1/\mu_v}}{Q_n Q_{n-1}} \sum_{j=1}^n Q_{j-1} \hat{a}_{jv} \right|^{\lambda_n} < \infty, \quad (9)$$

(Gökçe and Sarigöl, 2018).

Lemma 2.5 Let $a, b \in \mathbb{C}$, $k \geq 0$ and $c_k = 1$ for $k \leq 1$, $c_k = 2^{k-1}$ for $k > 1$. Then,

$$|a + b|^k \leq c_k (|a|^k + |b|^k),$$

(Mitrinovic, 1970).

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, firstly we give main theorems and then, by making special chooses for ψ , θ , μ and λ , we obtain certain well-known corollaries.

Theorem 3.1 Let (θ_n) be a sequence of positive numbers and (μ_n) be an arbitrary bounded sequence of positive numbers with $\mu_n > 1$ for all n . Then, $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n, \theta|(\mu), |\bar{N}, q_n|)$ if and only if

$$\sum_v^{\infty} \left(M^{-1} \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \theta_v^{-1/\mu_v^*} |\epsilon_v| \right)^{\mu_v^*} < \infty \quad (10)$$

$$\sum_v^{\infty} \left(M^{-1} \theta_v^{-1/\mu_v^*} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} < \infty \quad (11)$$

where $\Delta \epsilon_v = \epsilon_v - \epsilon_{v+1}$ for all $v \geq 0$.

Proof. Take the diagonal matrix W instead of A in Theorem 2.3. Then, (4) and (5) are directly satisfied. Also, using Lemma 2.2, we get

$$\begin{aligned} & \sum_{v=0}^{\infty} \frac{M^{-1/\mu_v^*}}{\theta_v} \left(\frac{q_v P_v}{Q_v p_v} |\epsilon_v| + \sum_{n=v+1}^{\infty} \frac{q_n}{Q_n Q_{n-1}} \left| \frac{P_v}{p_v} \left(Q_{v-1} \epsilon_v - \frac{P_{v-1}}{P_v} Q_v \epsilon_{v+1} \right) \right| \right)^{\mu_v^*} \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \frac{M^{-1/\mu_v^*}}{\theta_v} \left(\frac{q_v P_v}{Q_v p_v} |\epsilon_v| + \left| \frac{P_v}{Q_v p_v} Q_{v-1} \epsilon_v - \frac{P_{v-1}}{p_v} \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \frac{M^{-1/\mu_v^*}}{\theta_v} \left(\frac{q_v P_v}{Q_v p_v} |\epsilon_v| + \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v - \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} < \infty. \end{aligned}$$

So, it can be seen immediately that the condition (6) is reduced to the condition (10) and the following condition:

$$\sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{M^{-1}}{\theta_v^{1/\mu_v^*}} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v - \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} < \infty.$$

Since $\mu_v^* > 1$ for all v , it can be written that

$$\begin{aligned} \left(M^{-1} \theta_v^{-1/\mu_v^*} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} &= \left(\frac{M^{-1}}{\theta_v^{1/\mu_v^*}} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v - \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} \\ &\leq 2^{H-1} \left\{ \left(\frac{M^{-1}}{\theta_v^{1/\mu_v^*}} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v - \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{M^{-1}}{\theta_v^{1/\mu_v^*}} \left| \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v \right| \right)^{\mu_v^*} \right\} \end{aligned}$$

where $H = \sup_v \{\mu_v^*\}$. So, it can be obtained that

$$\sum_v^{\infty} \left(\frac{M^{-1}}{\theta_v^{1/\mu_v^*}} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{\mu_v^*} < \infty$$

which completes proof.

Theorem 3.2 Let (θ_n) and (ψ_n) be any sequences of positive numbers. If (μ_n) and (λ_n) are any bounded sequences of positive numbers such that $\mu_n \leq 1$ and $\lambda_n \geq 1$ for all n , then $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n, \theta |(\mu), |\bar{N}, q_n, \varphi |(\lambda))$ if and only if

$$\sup_v \left| \psi_n^{1/\lambda_n^*} M^{-1/\mu_v} \theta_v^{-1/\mu_v^*} \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v \right|^{\lambda_n} < \infty \tag{12}$$

$$\sup_v \sum_{n=v+1}^{\infty} \left| \psi_n^{1/\lambda_n^*} M^{-1/\mu_v} \theta_v^{-1/\mu_v^*} \frac{q_n}{Q_n Q_{n-1}} \left(\frac{Q_{v-1} P_v}{p_v} \epsilon_v - \frac{Q_v P_{v-1}}{p_v} \epsilon_{v+1} \right) \right|^{\lambda_n} < \infty \tag{13}.$$

Proof. If we take the diagonal matrix W instead of A in Theorem 2.4, then (7) and (8) are directly satisfied. Moreover, the condition (9) can be written as

$$\sup_v \left\{ \left| \frac{\psi_v^{1/\lambda_v^*} q_v P_v}{M^{1/\mu_v} \theta_v^{1/\mu_v^*} Q_v p_v} \epsilon_v \right|^{\lambda_v} + \sum_{n=v+1}^{\infty} \left| \frac{\psi_n^{1/\lambda_n^*} q_n}{M^{1/\mu_v} \theta_v^{1/\mu_v^*} Q_n Q_{n-1}} \left(\frac{Q_{v-1} P_v}{p_v} \epsilon_v - \frac{Q_v P_{v-1}}{p_v} \epsilon_{v+1} \right) \right|^{\lambda_n} \right\} < \infty.$$

So, this completes the proof.

Corollary 3.3 Assume that (θ_n) and (ψ_n) are any sequences of positive numbers and $k \geq 1$. Then, necessary and sufficient conditions for $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n, \theta |, |\bar{N}, q_n, \psi |_k)$ are

$$\sup_v \left| \psi_v^{1/k^*} \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v \right|^k < \infty,$$

$$\sup_v \sum_{n=v+1}^{\infty} \left| \psi_n^{1/k^*} \frac{q_n}{Q_n Q_{n-1}} \left(\frac{Q_{v-1} P_v}{p_v} \epsilon_v - \frac{Q_v P_{v-1}}{p_v} \epsilon_{v+1} \right) \right|^k < \infty.$$

Corollary 3.4 Let (θ_n) be any sequences of positive numbers and $k > 1$. Then, $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n, \theta |_k, |\bar{N}, q_n |)$ if and only if

$$\sum_v \left(\frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \theta_v^{-1/k^*} |\epsilon_v| \right)^{k^*} < \infty$$

$$\sum_v \left(\theta_v^{-1/k^*} \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right| \right)^{k^*} < \infty.$$

Following two theorems have been given by (Sarıgöl and Orhan, 1995).

Corollary 3.5 Let $1 \leq k < \infty$. Then, necessary and sufficient conditions for $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n |, |\bar{N}, q_n |_k)$ are

- a. $\epsilon_n = O(1)$
- b. $\Delta \epsilon_n = O(p_n/P_n)$
- c. $\epsilon_n = O((p_n/P_n)(Q_n/q_n)^{1/k})$

as $n \rightarrow \infty$, where $\Delta \epsilon_n = \epsilon_n - \epsilon_{n+1}$.

Proof. In Theorem 3.2, we take $\mu_v = 1, \theta_v = \frac{P_v}{p_v}, \lambda_v = k \geq 1$ and $\psi_n = \frac{Q_v}{q_v}$ for all v . Then, the condition (12) is reduced to (c). By Lemma 2.2, (13) can be arranged as

$$\frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v - \frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v + \epsilon_{v+1} = O(1).$$

Moreover, since $\frac{P_v q_v}{Q_v p_v} \epsilon_v = O\left(\left(\frac{q_v}{Q_v}\right)^{1/k^*}\right) = O(1)$, the last condition is equivalent to

$$\frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} = O(1)$$

which completes the proof.

Corollary 3.6 Let $1 < k < \infty$. Then, $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n|_k, |\bar{N}, q_n|)$ if and only if

- $\sum_{v=1}^{\infty} (p_v/P_v) \left| \frac{P_v}{p_v} \Delta \epsilon_v + \epsilon_{v+1} \right|^{k^*} < \infty$,
- $\sum_{v=1}^{\infty} (p_v/P_v) \left(\frac{P_v q_v}{Q_v p_v} |\epsilon_v| \right)^{k^*} < \infty$

where $1/k + 1/k^* = 1$ for $k > 1$.

Proof. If we take $\mu_v = k, \theta_v = \frac{P_v}{p_v}$ for all v in Theorem 3.1, the conditions (10) and (11) are reduced to (a) and (b).

Corollary 3.7 $\epsilon \in (|\bar{N}, p_n|, |\bar{N}, q_n|)$ if and only if

- $\epsilon_n = O(1)$
- $\Delta \epsilon_n = O(p_n/P_n)$
- $\epsilon_n = O(p_n Q_n/P_n q_n)$ as $n \rightarrow \infty$.

CONCLUSION

Let $(\theta_n), (\psi_n)$ be sequences of positive numbers and $(\mu_n), (\lambda_n)$ be any bounded sequences of positive numbers. In this study, applying the main theorems in (Gökçe and Sarigöl, 2018) to summability factors, we obtain the characterizations of the sets $(|\bar{N}, p_n, \theta |(\mu), |\bar{N}, q_n|)$ and $(|\bar{N}, p_n, \theta |(\mu), |\bar{N}, q_n, \psi |(\lambda))$. Also, in the special case, we get some well-known results.

REFERENCES

- Gökçe F, Sarigöl M A, 2018. A new series space $|\bar{N}_p^\theta |(\mu)$ and matrix transformations with applications. Kuwait Journal of Science, 45(4): 1-8.
- Grosse-Erdmann KG, 1993. Matrix transformations between the sequence spaces of Maddox. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 180(1): 223-238.
- Mitrinovic DS, 1970. Analytic Inequalities. Springer-Verlag, Berlin.
- Orhan C, Sarigöl MA, 1993. On absolute weighted mean summability. The Rocky Mountain Journal of Mathematics, 23(3): 1091-1097.
- Sarigöl MA, 2016. Norms and compactness of operators on absolute weighted mean summable series. Kuwait Journal of Science, 43(4): 68-74.
- Sarigöl MA, 2013. An inequality for matrix operators and its applications. Journal of Classical Analysis, 2(2): 145-150.
- Sarigöl MA, 2011. Matrix transformations on fields of absolute weighted mean summability. Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica, 48(3): 331-341.
- Sarigöl MA, Bor H, 1995. Characterization of absolute summability factors. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 195 (2): 537-545.

Reflections with Respect to Line and Hyperplane from Quaternionic Point of View

Melek ERDOĞDU^{1*}

ABSTRACT: In this study, the reflections in \mathbb{E}^3 and \mathbb{E}^4 are investigated by unit quaternions. Firstly, a linear transformation is defined to describe reflections in \mathbb{E}^3 with respect to the plane passing through the origin and orthogonal to the quaternion. Then some examples are given to discuss obtained results. Similarly, two linear transformations are stated which correspond to the reflection in \mathbb{E}^4 with respect to the hyperplane passing through the origin and a reflection with respect to the line in the direction of the quaternion. Finally, the matrix representations of these reflections are found and the eigenvalues, eigenvectors of them are given to analyse the geometric meaning in terms of the components of the quaternion for each case.

Keywords: Quaternions, Reflections, Eigenvalues, Eigenvectors, Rigid Motions.

Kuaterniyon Bakış Açısı ile Doğru ve Hiperdüzlem Boyunca Yansımalar

ÖZET: Bu çalışmada, \mathbb{E}^3 ve \mathbb{E}^4 uzayında yansımalar birim kuaterniyonlar ile incelenmiştir. İlk olarak, \mathbb{E}^3 uzayında orjinden geçen ve kuaterniyona dik doğrultudaki doğru boyunca yansımayı belirten bir lineer dönüşüm tanımlanmıştır. Ardından, ortaya çıkan sonuçlar örneklendirilmiştir. Benzer şekilde, \mathbb{E}^4 uzayında orjinden geçen hiperdüzlem ve kuaterniyon doğrultusundaki doğru boyunca yansımalara karşılık gelen dönüşümler tanıtılmıştır. Son olarak bu yansıma dönüşümlerinin matris temsilleri elde edilmiş ve her durum için bu özdeğer ve özvektörlerin hesaplanması ile geometrik yorumlar kuaterniyon katsayıları ile analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kuaterniyonlar, Yansımalar, Özdeğerler, Özvektörler, Katı hareketler.

¹ Melek ERDOĞDU (Orcid ID: 0000-0001-9610-6229), Necmettin Erbakan University, Department of Mathematics-Computer Science, Konya, Turkey.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melek ERDOĞDU, e-mail: merdogdu@konya.edu.tr

INTRODUCTION

In main problems of physical sciences, the transformations which leave all the distances fixed have an important role. These kind of transformations are called rigid motions and can be descriptive of motion of rigid bodies. It is clear that the identity transformation is a rigid motion and composition of rigid motions is also a rigid motion. Furthermore, any rigid motion has a inverse which is a rigid motion as well. That is, the set of all rigid motions of a space forms a group. Particularly, the group of rigid motions of Euclidean space is designated as Euclidean group. Any rigid motion in Euclidean group is the composite of a linear transformation and a translation. And the linear transformation component of the rigid body is the main discussion which is an orthogonal transformation. An orthogonal transformation T is a linear transformation which has the property $\|T(u)\| = \|u\|$ for all u in the space. Since the orthogonal transformations preserves the length, they preserves the distance as well.

To understand the geometry of rigid motions in Euclidean group, it is obligatory to discuss the structure of orthogonal matrices. A square matrix T of order n with real entries and satisfying the condition, $T^t T = T T^t = I$, is called an orthogonal matrix in \mathbb{E}^n where I is the identity matrix of order n . This implies that any matrix T is orthogonal if its inverse is equal to its transpose. Since orthogonal matrices are closed under matrix multiplication and taking inverse, the set of orthogonal matrices forms a group which is called orthogonal group and denoted by $O(n)$. On the other hand, $O(n)$ is a $((n(n-1))/2)$ dimensional C^∞ manifold on the space of $n \times n$ real matrices, $GL(n, \mathbb{R})$, and has a submanifold tangent space at the identity which means that lie algebra of antisymmetric matrices $o(n)$. Therefore the orthogonal group is a compact lie group (Özdemir and Erdoğan,

2014; Erdoğan and Özdemir, 2018; Jadczyk and Szulga, 2016).

The orthogonal group comprises two components. Because the determinant of any orthogonal matrix is either $+1$ or -1 . The component containing the orthogonal matrices with determinant 1 and also containing the identity matrix is a subgroup of $O(n)$ which is called special orthogonal group and denoted by $SO(n)$. Each elements of $SO(n)$ is called a rotation matrix. The other component containing the orthogonal matrices with determinant -1 is the set of reflections. The main object of this paper is to discuss second kind of orthogonal transformations i.e. reflections with the use of quaternions.

There are several ways to construct orthogonal transformations such as Cayley formula, Rodrigues Rotation's formula, Householder transformations, Clifford algebras and quaternions. Each method works specially for different spaces. For example, some of these methods can be defined for n dimensional spaces but some of them are useful for only three and four dimensional spaces. But, most interesting way to examine orthogonal transformations is to use Clifford algebras and quaternions (Jadczyk and Szulga, 2014; Zhang, 1997; Friedberg et al., 2003; Roman, 2008).

In the study (Özkaldı and Gündoğan, 2010), the simple reflections, rotations and Cartan Theorem are investigated by using Clifford algebras. Rotations about nonnull axis in Minkowski 3-space are investigated with unit split quaternions in (Özdemir and Ergin, 2006). Then the eigenvalues and eigenvectors of Lorentzian rotation matrices are expressed in terms of corresponding split quaternion and the type of a given Lorentzian rotation (Euclidean or hyperbolic) is determined by the scalar part of the split quaternion in (Özdemir et al., 2014). The Lorentzian rotations, which have null rotation axis, are obtained by using Rodrigues

and Cayley's formula with pseudo orthonormal frame that include two linearly independent normalized null vectors and a unit spacelike vector and it is proved that every unit timelike split quaternion with null vector part corresponds to a rotation about null axis in (Nesovic, 2016) and rotations on a given null-cone is obtained by using Rodrigues, Cayley and hyperbolic quaternions in (Ünal et al., 2016). At the same time, rotations for a given hyperboloid are investigated in (Şimşek and Özdemir, 2017). Furthermore, elliptical rotations are obtained by Rodrigues Rotation's formula, Cayley formula, union of even number of Hausholder transformations and elliptic quaternions in (Gracia and Thomas, 2017). On the other hand, the rotations in Minkowski space time are studied in (Şimşek and Özdemir, 2016; Erdoğan and Özdemir, 2015). In a different way, Lorentzian rotations are investigated with Lorentzian matrix multiplications in (Özdemir, 2016; Keçelioğlu et al., 2012). Then, homothetic Cayley formula and transformation are defined Rodrigues and Euler parameters for homothetic

motion are obtained in (Gonzalez et al., 2009). Moreover, there are also different studies (Şenyurt and Çalışkan, 2018; Şenyurt et al., 2017; Şenyurt and Grill, 2015) on quaternionic curves and surfaces.

This paper consists of three main parts. The first part includes the principal properties of quaternions. Then the reflection with respect to plane passing through origin are stated with the use of unit pure quaternions in two different way. Moreover, some examples are given to clarify the discussion. The last part comprises the reflections with respect to the hyperplane passing through the origin and the line in \mathbb{E}^4 with the use of unit quaternions.

MATERIAL AND METHODS

In this section, we will give some preliminaries of quaternions.

The set of quaternions is first described by Sir William Rowan Hamilton in 1843 (Wilkins, 1844-1850). Real quaternion algebra

$$\mathbb{H} = \{q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k : q_0, q_1, q_2, q_3 \in \mathbb{R}\}$$

is the foremost member of noncommutative algebras. Here i, j, k are imaginary units which satisfy the product rules in the following table:

*	1	i	j	k
1	1	i	j	k
i	i	-1	k	$-j$
j	j	$-k$	-1	i
k	k	j	$-i$	-1

The quaternions can be considered as a generalization of complex numbers (Hacısalıhoğlu, 1983). Also, the quaternion algebra is the even subalgebra of the Clifford algebra of the 3-dimensional Euclidean space (Özkaldı and Gündoğan, 2010).

For any quaternion $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$, we may rewrite $q = S(q) + V(q)$ where $S(q) = q_0$ and $V(q) = q_1i + q_2j + q_3k$ denote the scalar and vector parts of q , respectively. If $S(q) = 0$ then q is called pure quaternion. We denote the set of pure quaternions by \mathbb{H}_0 . The conjugate of the

quaternion q is defined as $\bar{q} = S(q) - V(q)$. The norm of a quaternion q is defined by $\|q\| = \sqrt{q * \bar{q}} = \sqrt{\bar{q} * q} = \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}$. Therefore, the set of unit quaternions is denoted by

$$\mathbb{H}_1 = \{q = (q_0, q_1, q_2, q_3) : q_0, q_1, q_2, q_3 \in \mathbb{R}, q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1\}.$$

Thus, any unit quaternion can be written in the form $q_0 = \cos\theta + u\sin\theta$ where u is a unit vector satisfying the equality $u * u = -1$ and is called the axis of the quaternion. This representation of a unit quaternion brings out the most important geometric applications of quaternions, that is any four real numbers are enough to represent a rotation. Only on one condition, the quaternion should be unit (Gracia and Thomas, 2017; Gonzalez et al., 2009; Zhang, 1997).

RESULTS AND DISCUSSION

Lemma 1 Let q be a unit pure quaternion. The transformation $T_q: \mathbb{H}_0 \rightarrow \mathbb{H}_0$ defined by

$$T_q(x) = q * \bar{x} * q^{-1}$$

is a linear transformation which preserving the norm. Here the inverse of unit pure quaternion q is defined as follows:

$$q^{-1} = \frac{\bar{q}}{\|q\|} = \bar{q} = -q.$$

Also, $T_q(x)$ is a pure quaternion satisfying the property $T_q(T_q(x)) = x$.

Proof. Using properties of the quaternions and $\|q\| = 1$, we see that

$$\|T_q(x)\| = \|q * \bar{x} * q^{-1}\| = \|q\| \|x\| \|q^{-1}\| = \|x\|.$$

To see that $T_q(x)$ is linear map, let $a \in \mathbb{R}$ let x and y be any pure quaternions, then,

$$\begin{aligned} T_q(ax + y) &= q * (\overline{ax + y}) * q^{-1} = q * (a\bar{x} + \bar{y}) * q^{-1} \\ &= a(q * \bar{x} * q^{-1}) + (q * \bar{y} * q^{-1}) = aT_q(x) + T_q(y). \end{aligned}$$

Lastly, using the fact that $q^2 = (\bar{q})^2 = -1$, we find

$$\begin{aligned} T_q(T_q(x)) &= T_q(q * \bar{x} * q^{-1}) = q * (\overline{q * \bar{x} * q^{-1}}) * q^{-1} \\ &= q * (\overline{q * \bar{x} * \bar{q}}) * \bar{q} = (q * q) * x * (\bar{q} * \bar{q}) = x. \end{aligned}$$

Theorem 1 Let $q = q_1i + q_2j + q_3k$ be a unit pure quaternion. The linear transformation $T_q: \mathbb{H}_0 \rightarrow \mathbb{H}_0$ represents a reflection with respect to the plane

$$q_1x + q_2y + q_3z = 0.$$

Proof. For any unit pure quaternion $q = q_1i + q_2j + q_3k$, we have

$$T_q(i) = q * (-i) * (-q) = (-q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)i - 2q_1q_2j - 2q_1q_3k,$$

$$T_q(j) = q * (-j) * (-q) = -2q_1q_2i + (q_1^2 - q_2^2 + q_3^2)j - 2q_2q_3k,$$

$$T_q(k) = q * (-k) * (-q) = -2q_1q_3i - 2q_2q_3j + (q_1^2 + q_2^2 - q_3^2)k.$$

The matrix representation of the linear transformation $T_q: \mathbb{H}_0 \rightarrow \mathbb{H}_0$ defined by $T_q(x) = q * \bar{x} * q^{-1} = q * (-x) * (-q) = q * x * q$ is obtained as follows:

$$T_q = \begin{bmatrix} -q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 & -2q_1q_2 & -2q_1q_3 \\ -2q_1q_2 & q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 & -2q_2q_3 \\ -2q_1q_3 & -2q_2q_3 & q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 \end{bmatrix}.$$

Then we find T_q is orthogonal and $\det(T_q) = -(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^3 = -1$. This means T_q represents a reflection. The characteristic polynomial of the matrix T_q can be found as follows:

$$P_\lambda(T_q) = (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + \lambda)(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 - \lambda)^2.$$

Since $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$, then we obtain eigenvalues of T_q as $\lambda_1 = -1$ and $\lambda_{2,3} = 1$ with the corresponding eigenvectors

$$\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} -q_2 \\ q_1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ and } \mathbf{e}_3 = \begin{bmatrix} -q_3 \\ 0 \\ q_1 \end{bmatrix},$$

respectively. Since T_q represents a reflection with respect to the plane orthogonal to the eigenvector which corresponding to the eigenvalue $\lambda = -1$, we get the proof.

Using a unit pure quaternion q , one can generate a reflection matrix as follows:

$$T_q = \begin{bmatrix} -q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 & -2q_1q_2 & -2q_1q_3 \\ -2q_1q_2 & q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 & -2q_2q_3 \\ -2q_1q_3 & -2q_2q_3 & q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 \end{bmatrix}.$$

On the other hand, we can find a unit pure quaternion corresponding to a given reflection matrix in \mathbb{E}^3 using the following formulas:

$$q_1^2 = \frac{1}{4}(1 - T_{11} + T_{22} + T_{33}), \quad (1)$$

$$q_2 = -\frac{1}{2q_1}T_{12}, \quad (2)$$

$$q_3 = \frac{1}{-2q_1}T_{13}, \quad (3)$$

for $q_1 \neq 0$. When, $q_1 = 0$, we can find corresponding unit quaternion using the equations:

$$q_3 = \frac{1}{-2q_2} T_{23} \text{ and } q_2^2 = 1 - q_3^2. \quad (4)$$

Example 1 For the unit pure quaternion $q = \frac{1}{\sqrt{3}}(0,1,1,1)$, T_q is

$$T_q = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} \\ -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \\ -\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}.$$

This matrix is a reflection matrix in the Euclidean 3-space, since, $T_q^{-1} = T_q$ and $\det T_q = -1$.

Example 2 Let's find the reflection with respect to plane the $x + 2y - 3z = 0$. The normal vector of the plane $x + 2y - 3z = 0$ is $n = (1,2,-3)$. So, we can take the unit pure quaternion as $q = \frac{1}{\sqrt{14}}(0,1,2,-3)$. Then, we get

$$T_q = \frac{1}{7} \begin{bmatrix} 6 & -2 & 3 \\ -2 & 3 & 6 \\ 3 & 6 & -2 \end{bmatrix}.$$

Example 3 Consider the reflection matrix

$$A = \begin{bmatrix} \frac{7}{9} & \frac{4}{9} & \frac{4}{9} \\ \frac{4}{9} & \frac{1}{9} & -\frac{8}{9} \\ \frac{4}{9} & -\frac{8}{9} & \frac{1}{9} \end{bmatrix}.$$

By using equation 2, we get

$$q_1^2 = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{7}{9} + \frac{1}{9} + \frac{1}{9} \right) = \frac{1}{9}.$$

We may take $q_1 = \frac{1}{3}$. Then we have

$$q_2 = -\frac{\frac{1}{2} \cdot 4}{3} = -\frac{2}{3}, \quad (5)$$

$$q_3 = -\frac{\frac{1}{2} \cdot 4}{3} = -\frac{2}{3}. \quad (6)$$

Thus, we obtain $q = \frac{1}{3}i - \frac{2}{3}j - \frac{2}{3}k$ which means that A corresponds to a reflection with respect to the plane orthogonal to $n = \left(\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}\right)$.

Lemma 2 Let q be a unit quaternion. The transformation $\tilde{T}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ defined by

$$\tilde{T}_q(x) = -q * \bar{x} * q$$

is a linear transformation which preserving the norm. Also, $\tilde{T}_q(\tilde{T}_q(x)) = x$.

Proof. Using properties of the quaternions, we see that the \tilde{T}_q preserves the norm.

$$\|\tilde{T}_q(x)\| = \|-q * \bar{x} * q\| = \|q\| \|\bar{x}\| \|q\| = \|x\|.$$

To see that \tilde{T}_q is linear, let $a \in \mathbb{R}$ and let x and y be quaternions, then,

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(ax + y) &= -q * (\overline{ax + y}) * q \\ &= -(q * \overline{ax} * q) - (q * \bar{y} * q) \\ &= -a(q * \bar{x} * q) - (q * \bar{y} * q) = aT_q(x) + T_q(y). \end{aligned}$$

Lastly, using the fact that $\|q\|^2 = \bar{q} * q = q * \bar{q} = 1$ and $\overline{\bar{x}} = x$ we find

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(\tilde{T}_q(x)) &= \tilde{T}_q(-q * \bar{x} * q) = -q * (\overline{-q * \bar{x} * q}) * q \\ &= (q * \bar{q}) * x * (\bar{q} * q) = x. \end{aligned}$$

Theorem 2 Let $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$ be a unit quaternion. The linear transformation $\tilde{T}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ defined by $\tilde{T}_q(x) = -q * \bar{x} * q$ represents a reflection with respect to the hyperplane

$$q_0x_1 + q_1x_2 + q_2x_3 + q_3x_4 = 0.$$

Proof. For any unit quaternion $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$, we have

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(1) &= -q * 1 * q = -q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 - 2q_0q_1i - 2q_0q_2j - 2q_0q_3k, \\ \tilde{T}_q(i) &= -q * (-i) * q = -2q_0q_1 + (q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)i - 2q_1q_2j - 2q_1q_3k, \\ \tilde{T}_q(j) &= -q * (-j) * q = -2q_0q_2 - 2q_1q_2i + (q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 + q_3^2)j - 2q_2q_3k, \\ \tilde{T}_q(k) &= -q * (-k) * q = -2q_0q_3 - 2q_1q_3i - 2q_2q_3j + (q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 - q_3^2)k. \end{aligned}$$

The matrix representation of the linear transformation \tilde{T}_q is obtained as follows

$$: \begin{bmatrix} -q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 & -2q_0q_1 & -2q_0q_2 & -2q_0q_3 \\ -2q_0q_1 & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 & -2q_1q_2 & -2q_1q_3 \\ -2q_0q_2 & -2q_1q_2 & q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 & -2q_2q_3 \\ -2q_0q_3 & -2q_1q_3 & -2q_2q_3 & q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 \end{bmatrix}.$$

Then we find $\det(\tilde{T}_q) = -(q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^4 = -1$ and $(\tilde{T}_q)^t(\tilde{T}_q) = I_4$. This means \tilde{T}_q represents a reflection. Moreover, we obtain eigenvalues of \tilde{T}_q as $\lambda_1 = -1$ and $\lambda_{2,3,4} = 1$ with the corresponding eigenvectors

$$\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} -q_1 \\ q_0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{e}_3 = \begin{bmatrix} -q_2 \\ 0 \\ q_0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{e}_4 = \begin{bmatrix} -q_3 \\ 0 \\ 0 \\ q_0 \end{bmatrix},$$

respectively. Since \tilde{T}_q represents a reflection with respect to the plane orthogonal to the eigenvector which corresponding to the eigenvalue $\lambda = -1$, we get the proof.

Lemma 3 Let q be a unit quaternion. Then, the transformation $\tilde{T}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ defined by

$$\tilde{T}_q(x) = q * \bar{x} * q$$

is a linear transformation which preserving the norm. Also, $\tilde{T}_q(\tilde{T}_q(x)) = x$.

Proof. Using properties of the quaternions, we see that the \tilde{T}_q ise preserves the norm.

$$\|\tilde{T}_q(x)\| = \|q * \bar{x} * q\| = \|q\| \|\bar{x}\| \|q\| = \|x\|.$$

To see that \tilde{T}_q is linear, let $a \in \mathbb{R}$ and let x and y be any quaternions, then,

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(ax + y) &= q * (\overline{ax + y}) * q \\ &= (q * \overline{ax} * q) + (q\bar{y}q) \\ &= aT_q(x) + T_q(y). \end{aligned}$$

Lastly, using the fact that $\|q\|^2 = \bar{q} * q = q * \bar{q} = 1$ and $\overline{\bar{x}} = x$ we find

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(\tilde{T}_q(x)) &= T_q(q * \bar{x} * q) = q * (\overline{q * \bar{x} * q}) * q \\ &= (q * \bar{q}) * x * (\bar{q} * q) = x. \end{aligned}$$

Theorem 3 Let $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$ be a unit quaternion. The linear transformation $\tilde{T}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ defined by $\tilde{T}_q(x) = q * \bar{x} * q$ represents a reflection with respect to the line in the direction (q_0, q_1, q_2, q_3) .

Proof. For any unit quaternion $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$, we have

$$\begin{aligned} \tilde{T}_q(1) &= q * 1 * q = q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 + 2q_0q_1i + 2q_0q_2j + 2q_0q_3k \\ \tilde{T}_q(i) &= q * (-i) * q = 2q_0q_1 + (-q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2)i + 2q_1q_2j + 2q_1q_3k, \\ \tilde{T}_q(j) &= q * (-j) * q = 2q_0q_2 + 2q_1q_2i + (-q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2)j + 2q_2q_3k \end{aligned}$$

$$\tilde{T}_q(k) = q * (-k) * q = 2q_0q_3 + 2q_1q_3i + 2q_2q_3j + (-q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2)j$$

The matrix representation of the linear transformation \tilde{T}_q is obtained as follows:

$$\begin{bmatrix} q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2q_0q_1 & 2q_0q_2 & 2q_0q_3 \\ 2q_0q_1 & -q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2q_1q_2 & 2q_1q_3 \\ 2q_0q_2 & 2q_1q_2 & -q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2q_2q_3 \\ 2q_0q_3 & 2q_1q_3 & 2q_2q_3 & -q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix}$$

Then we find $\det(\tilde{T}_q) = -(q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^4 = -1$ and $(\tilde{T}_q)^t(\tilde{T}_q) = I_4$. This means \tilde{T}_q represents a reflection. Moreover, we obtain eigenvalues of \tilde{T}_q as $\lambda_1 = 1$ and $\lambda_{2,3,4} = -1$ with the corresponding eigenvectors

$$e_1 = \begin{bmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}, e_2 = \begin{bmatrix} -q_1 \\ q_0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, e_3 = \begin{bmatrix} -q_2 \\ 0 \\ q_0 \\ 0 \end{bmatrix}, e_4 = \begin{bmatrix} -q_3 \\ 0 \\ 0 \\ q_0 \end{bmatrix},$$

respectively. Thus \tilde{T}_q represents a reflection with respect to the line with the direction $e_1 = (q_0, q_1, q_2, q_3)$.

CONCLUSION

In this paper, the reflections in \mathbb{E}^3 and \mathbb{E}^4 are studied by unit quaternions. The matrix representations of these reflections are given and the eigenvalues, eigenvectors of them are investigated to analyse the geometric meaning in terms of the components of the quaternion for each case. The following table summarizes the results:

	Definition	Transformation	Geometric Meaning
q is a unit pure quaternion	$T_q: \mathbb{H}_0 \rightarrow \mathbb{H}_0$	$T_q(x) = q * \bar{x} * q^{-1} = q * x * q$	Reflection with respect to the plane $q_1x + q_2y + q_3z = 0$.
q is a unit quaternion	$\tilde{T}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$	$\tilde{T}_q(x) = -q * \bar{x} * q$	Reflection with respect to the hyperplane $q_0x_1 + q_1x_2 + q_2x_3 + q_3x_4 = 0$.
q is a unit quaternion	$\tilde{\tilde{T}}_q: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$	$\tilde{\tilde{T}}_q(x) = q * \bar{x} * q$	Reflection with respect to the line in the direction (q_0, q_1, q_2, q_3) .

REFERENCES

Erdoğdu M, Özdemir M, 2015. Cayley Formula in Minkowski Space-time. International Journal of Geometric Methods in Modern Physics, 12.

Erdoğdu M, Özdemir M, 2018. Generating Four Dimensional Rotation Matrices, in progres.

Friedberg AJ, Insel LE, Spence LE, 2003. Linear Algebra. Prentice Hall Pearson Education International, New Jersey.

Gracia AP, Thomas F, 2017. On Cayley’s Factorization of 4D Rotations and Applications. Advances in Applied Clifford Algebras, 27: 523-538.

- Gonzalez GA, Aragon JL, Rodriguez-Andrade MA, Verde Star L, 2009. Reflections, Rotations and Pythagorean Numbers. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 19:1-14.
- Gürlebeck K, Sprössig W, 1997. *Quaternionic and Clifford Calculus for Physicists and Engineers*, Series: Mathematical Methods in Practice 1. Wiley.
- Hacısalıhoğlu H.H, 1983. Hareket Geometrisi ve Kuaterniyonlar Teorisi. Hacısalıhoğlu Yayıncılık, Türkiye.
- Jadczyk A, Szulga J, 2016. Lorentzian Transformations from Elementary Point of View. *The Electronic Journal of Linear Algebra*, 31: 794-813.
- Jadczyk A, Szulga J, 2014. A Comment on "On the Rotation Matrix in Minkowski Space-time" by Özdemir and Erdoğan. *Reports on Mathematical Physics*, 74: 39-44.
- Keçelioğlu O, Özkaldı S, Gündoğan H, 2012. Rotations and Screw Motion with Timelike Vector in 3-Dimensional Lorentzian Space. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 22:1081-1091.
- Nesovic E, 2016. On Rotation About Lightlike Axis in Three Dimensional Minkowski Space. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 26: 237-251.
- Özdemir M, 2016. An Alternative Approach to Elliptical Motion. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 26: 279-304.
- Özdemir M, Ergin AA, 2006. Rotations with unit timelike quaternions in Minkowski 3-space. *Journal of Geometry and Physics*, 56: 322-336.
- Özdemir M, Erdoğan M, Şimşek H, 2014. On the Eigenvalues and Eigenvectors of a Lorentzian Rotation Matrix by Using Split Quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 24: 179-192.
- Özdemir M, Erdoğan M, 2014. On the Rotation Matrix in Minkowski Space-time. *Reports on Mathematical Physics*, 74: 27-38.
- Özkaldı S, Gündoğan H, 2010. Cayley Formula, Euler Parameters and Rotations in 3-Dimensional Lorentzian Space. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 20: 367-377.
- Roman S, 2008. *Advanced Linear Algebra*, Graduate text in mathematics. Springer, USA.
- Şenyurt S, Çalışkan A, 2018. The Quaternionic Expression of Ruled Surfaces. *Filomat*, 32: 5753-5766.
- Şenyurt S, Cevahir C, Altun Y, 2017. On Spatial Quaternionic Involute Curve A New View. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 27: 1815-1824.
- Şenyurt S, Grill L, 2015. Spherical Indicatrix Curves of Spatial Quaternionic Curves. *Applied Mathematical Sciences*, 9: 4469-4477.
- Şimşek H, Özdemir M, 2017. Rotations on Lightcone in Minkowski 3-Space. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 27: 2841-2853.
- Şimşek H, Özdemir M, 2016. Generating Hyperbolic Rotation Matrix for a Given Hyperboloid. *Linear Algebra and Its Applications*, 496: 221-245.
- Ünal D, Güngör MA, Tosun M, 2016. Homothetic Cayley Formula and Its Applications. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 26: 809-824.
- Wilkins DR, 1844-1850. On Quaternions or On A New System of Imaginaries in Algebra by William Rowan Hamilton. *Philosophical Magazine*.
- Zhang F, 1997. Quaternions and Matrices of Quaternions. *Linear Algebra and Its Applications*, 251: 21-57.

İteratif Yaklaşım Altında Bir Fonksiyonel-İntegral Denklem Sınıfının Çözümünün İncelenmesi

Yunus ATALAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada üç adımlı bir sabit nokta iterasyon algoritması kullanılarak fonksiyonel-integral denklem sınıfının çözümüne ulaşılabildiği gösterilmiştir. Ayrıca bu integral denklem için veri bağıllığı sonucu elde edilmiş olup, bu sonucu destekleyen bir örnek verilmiştir

Anahtar Kelimeler: İterasyon algoritması, fonksiyonel-integral denklem, yakınsaklık, veri bağıllığı

Examination of the Solution of A Class of Functional-Integral Equation Under Iterative Approach

ABSTRACT: In this study, it has been shown that the solution of a class of functional-integral equation can be reached by using a three-step fixed point iterative algorithm. In addition, the data dependence result for this integral equation has been obtained and in order to support this result an example has been given.

Keywords: Iterative algorithm, functional-integral equation, convergence, data dependence

¹ Yunus ATALAN (**Orcid ID:** 0000-0002-5912-7087), Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Yunus ATALAN, e-mail: yunusatalan@aksaray.edu.tr

GİRİŞ

Fonksiyonel-integral denklemler teorisi, lineer olmayan analizin aktif çalışma alanlarından biri olup söz konusu denklemlerin çözümlerinin varlığını veya tekliğini göstermede sabit nokta teorisi kullanışlı bir metot olarak karşımıza çıkmaktadır (Pascal ve Zabreiko, 2004; Appel ve Kalitvin, 2006; Atalan ve Karakaya, 2017; Şahin ve ark., 2017).

Çözülmesi istenen integral veya diferansiyel denklem için sabit nokta teorisindeki temel düşünce, denklemi belirli şartlar altında bir operatör sınıfına dahil ederek adına iterasyon denilen algoritmalar inşa etmek ve bu iterasyondan elde edilen dizinin operatörün sabit noktasına başka bir deyişle, denklemin çözümüne yakınsaması için uygun şartları belirlemektir. Bu nedenle, sabit nokta iterasyon algoritmaları birçok araştırmacı tarafından integral veya diferansiyel denklemleri çözmek için çalışılmıştır (Dobritoiu, 2008; Berinde, 2010; Luran, 2011; Khuri ve Sayfy, 2015).

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada aşağıda verilen integral denklem göz önüne alınmıştır (Petruşel ve Rus, 2018):

$$u(v) = \int_a^b H(v, p, u(p), u(f(p))) dp + c(v) \quad v \in [\alpha, \beta] \quad (2.1)$$

burada X bir Banach uzayı ve $\alpha \leq a < b \leq \beta$, $H \in (C[\alpha, \beta]^2 \times X^2, X)$, $c \in C([\alpha, \beta], X)$ ve $f \in C([\alpha, \beta], [\alpha, \beta])$ şeklinde tanımlıdır.

$A: C([\alpha, \beta], X) \rightarrow C([\alpha, \beta], X)$ olmak üzere;

$$A(u(v)) = \int_a^b H(v, p, u(p), u(f(p))) dp + c(v) \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlansın. Bu durumda (2.2) ile verilen integral operatörün çözümünü bulmak, A operatörünün $x_* = Ax_*$ şeklinde tanımlı sabit noktasını bulmaya eşdeğer olacaktır. Petruşel ve Rus, (Petruşel ve Rus, 2018) aşağıda verilen şartlar altında (2.2) ile verilen integral denklemin çözümünün varlığını ve tekliğini göstermişlerdir:

Teorem 2.1: (Petruşel ve Rus, 2018).

Her $v, p \in [\alpha, \beta]$ ve her $x_1, y_1, x_2, y_2 \in X$ için

Belirli bir dönüşümle inşa edilen bir iterasyon algoritması için, adına yaklaşım operatörü denilen başka bir dönüşüm kullanılabilir. Bu yaklaşım operatörünün sabit noktası farklı olduğundan, esas dönüşümün sabit noktası ile yaklaşım operatörünün sabit noktası arasında ne kadar fark olduğu ve bu farkın nasıl hesaplanabileceği soruları karşımıza veri bağıllığı kavramını çıkarmaktadır. Bu kavram Banach uzaylarından metrik uzaylara kadar birçok yazar tarafından çalışılmış ve bu anlamda geniş bir literatür oluşturulmuştur (Şoltuz ve Grosan, 2008; Şahin ve Başarır, 2016; Karakaya ve ark., 2017; Atalan, 2018).

Bu çalışmada, bir fonksiyonel-integral denklem çeşidi uygun şartlar altında belirli bir operatör sınıfına dahil edilerek üç adımlı bir iterasyon algoritması inşa edilmiş ve bu algoritmadan elde edilen dizinin söz konusu denklemin çözümüne yakınsak olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bu çözümün veri bağıllığı olduğu ispatlanarak elde edilen sonucu destekleyen bir örnek verilmiştir.

$$1. \|H(v, p, x_1, y_1) - H(v, p, x_2, y_2)\| \leq L_1 \|x_1 - x_2\| + L_2 \|y_1 - y_2\|$$

olacak şekilde $L_1, L_2 > 0$ sayıları mevcut olsun.

$$2. (L_1 + L_2)(b - a) < 1$$

sağlansın. Bu durumda (2.2) ile verilen integral denklem $x_* \in C([\alpha, \beta], X)$ şeklinde bir tek çözüme sahiptir ve

$$x_{n+1} = Ax_n \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

şeklinde tanımlanan Picard iterasyonundan elde edilen dizi $x_0 \in C([\alpha, \beta], X)$ başlangıç noktası için x_* çözümüne yakınsar.

Bu durumda aşağıdaki soru doğal olarak karşımıza çıkmaktadır:

(2.2) ile verilen integral denklemin çözümüne daha hızlı yakınsayacak başka bir iterasyon algoritması seçmek mümkün müdür?

2017 yılında Karakaya vd. (Karakaya ve ark., 2017) tarafından tanımlanan aşağıdaki üç adımlı iterasyon algoritmasının Picard (Picard, 1890), Mann (Mann, 1953), Ishikawa (Ishikawa, 1974), Noor (Noor, 2000), SP (Phuengrattana ve Suantai, 2011), CR (Chugh ve ark., 2012), Sahu-S (Sahu, 2011), ve Picard-S (Gürsoy, 2016) gibi birçok iterasyon algoritmasından daha hızlı olduğu gösterilmiştir:

$$\begin{cases} x_0 \in X \\ x_{n+1} = Ay_n \\ y_n = (1 - \alpha_n)z_n + \alpha_n Az_n \\ z_n = Ax_n \end{cases} \quad (2.3)$$

burada X bir Banach uzayı, $A: X \rightarrow X$ bir dönüşüm ve $\{\alpha_n\}_{n=0}^{\infty} \subset [0, 1]$ belirli şartları sağlayan bir kontrol dizisidir. Bu nedenle yukarıda verilen soruya olumlu cevap verebilmek için (2.3) ile verilen iterasyonu kullanmak yeterli olacaktır. Şimdi temel sonuçların elde edilebilmesi için ihtiyaç duyulan bazı tanım ve lemmalar verilecektir:

Lemma 2.2:(Weng, 1991). $\{a_n\}_{n=0}^{\infty}$ ve $\{b_n\}_{n=0}^{\infty}$ negatif olmayan iki dizi olmak üzere,

$$a_{n+1} \leq (1 - \mu_n)a_n + b_n$$

eşitsizliğini sağlasın. Eğer her $n \geq n_0$ için $\mu_n \in (0, 1)$ ve $\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n = \infty$ ve $n \rightarrow \infty$ için $\frac{b_n}{\mu_n} \rightarrow 0$ sağlarsa

$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$ olur.

Lemma 2.3:(Şoltuz ve Grosan, 2008). $\{a_n\}_{n=0}^{\infty}$ negatif olmayan bir dizi, her $n \in \mathbb{N}$ için, $\mu_n \in (0, 1)$

$\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n = \infty$ ve $\gamma_n \geq 0$ olsun. Her $n \geq n_0$ için

$$a_{n+1} \leq (1 - \mu_n)a_n + \mu_n \gamma_n$$

eşitsizliğinin sağlanacağı şekilde bir n_0 sayısı mevcut olsun. Bu durumda

$$0 \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} a_n \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \gamma_n$$

eşitsizliği sağlanır.

Tanım 2.4:(Şoltuz ve Grosan, 2008). $A_1, A_2: C \rightarrow C$ iki operatör olsun. Her $x \in C$ ve sabit bir $\varepsilon > 0$ için $\|A_1x - A_2x\| \leq \varepsilon$ ise A_2 'ye A_1 'in yaklaşım operatörü adı verilir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Teorem 3.1. Teorem 2.1'de verilen koşullar ile birlikte $\{\alpha_n\}_{n=0}^{\infty} \subset [0,1]$ dizisi için $\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n = \infty$ şartının sağlandığı kabul edilsin. Bu durumda (2.2) ile verilen integral denklem $x_* \in C([\alpha, \beta], X)$ şeklinde bir tek çözüme sahiptir ve (2.3) ile verilen iterasyon algoritmasından elde edilen dizi bu çözüme yakınsar.

İspat. (2.2) ile verilen $A: C([\alpha, \beta], X) \rightarrow C([\alpha, \beta], X)$ operatörü altında inşa edilen (2.3) iterasyon algoritmasından elde edilen $\{x_n\}_{n=0}^{\infty}$ dizisini göz önüne alalım. $n \rightarrow \infty$ için $x_n \rightarrow x_*$ olduğu gösterilecektir.(2.2), (2.3) ve Teorem 2.1'deki koşullar kullanılarak

$$\begin{aligned} \|x_{n+1}(v) - x_*(v)\| &= \|A(y_n(v)) - A(x_*(v))\| \\ &= \left\| \left[\int_a^b H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) dp + c(v) \right] - \left[\int_a^b H(v, p, x_*(p), x_*(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \\ &\leq \int_a^b \|H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) - H(v, p, x_*(p), x_*(f(p)))\| dp \\ &\leq \int_a^b [L_1 \|y_n - x_*\| + L_2 \|y_n - x_*\|] dp \\ &= (L_1 + L_2)(b - a) \|y_n - x_*\| \end{aligned} \quad (3.1)$$

ve

$$\begin{aligned} \|y_n - x_*\| &\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - x_*\| + \alpha_n \|Az_n - Ax_*\| \\ &\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - x_*\| \\ &\quad + \alpha_n \left\| \left[\int_a^b H(v, p, z_n(p), z_n(f(p))) dp + c(v) \right] - \left[\int_a^b H(v, p, x_*(p), x_*(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \\ &\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - x_*\| \\ &\quad + \alpha_n \int_a^b \|H(v, p, z_n(p), z_n(f(p))) - H(v, p, x_*(p), x_*(f(p)))\| dp \\ &\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - x_*\| + \alpha_n \int_a^b [L_1 \|z_n - x_*\| + L_2 \|z_n - x_*\|] dp \\ &= (1 - \alpha_n) \|z_n - x_*\| + \alpha_n (L_1 + L_2)(b - a) \|z_n - x_*\| \\ &= [1 - \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|z_n - x_*\| \end{aligned} \quad (3.2)$$

yazılabilir. Ayrıca

$$\begin{aligned}
 \|z_n - x_*\| &= \|Ax_n - Ax_*\| \\
 &= \left\| \left[\int_a^b H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
 &\quad \left. - \left[\int_a^b H(v, p, x_*(p), x_*(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \\
 &\leq \int_a^b \left\| H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) - H(v, p, x_*(p), x_*(f(p))) \right\| dp \\
 &\leq \int_a^b [L_1 \|x_n - x_*\| + L_2 \|x_n - x_*\|] dp \\
 &= (L_1 + L_2)(b - a) \|x_n - x_*\|
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

şeklinde olup, sırasıyla (3.3) eşitsizliği (3.2)'de ve (3.2) eşitsizliği de (3.1)'de yerine yazılırsa

$$\|x_{n+1} - x_*\| \leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^2 [1 - \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_n - x_*\|$$

elde edilir. Bu süreç n-kez devam ettirildiğinde ise,

$$\|x_n - x_*\| \leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^2 [1 - \alpha_{n-1}(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_{n-1} - x_*\|$$

$$\|x_{n-1} - x_*\| \leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^2 [1 - \alpha_{n-2}(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_{n-2} - x_*\|$$

$$\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots$$

$$\|x_1 - x_*\| \leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^2 [1 - \alpha_0(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_0 - x_*\|$$

eşitsizlikleri elde edilir. Yukarıdaki eşitsizlikler kullanılarak

$$\begin{aligned}
 \|x_{n+1} - x_*\| &\leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^{2(n+1)} \\
 &\quad \times \prod_{i=0}^n [1 - \alpha_i(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_0 - x_*\|
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

yazılabilir. Ortalama Değer Teoreminden her $x \in [0,1]$ için $1 - x \leq e^{-x}$ olduğu açıktır. Bu nedenle (3.4) eşitsizliğinden

$$\|x_{n+1} - x_*\| \leq [(L_1 + L_2)(b - a)]^{2(n+1)} \|x_0 - x_*\| e^{-[1 - (L_1 + L_2)(b - a)] \sum_{i=0}^n \alpha_i}$$

elde edilir. Bu eşitsizlikte $n \rightarrow \infty$ için limit alınırsa

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n - x_*\| = 0$$

elde edilir ve bu ise ispatı tamamlar.

Şimdi (2.3) ile verilen iterasyon algoritması kullanılarak (2.2) ile verilen integral denkleminin çözümünün veri bağıllığı incelenecektir. $H_1 \in (C[\alpha, \beta]^2 \times X^2, X)$

ve $c_1 \in C([\alpha, \beta], X)$ olmak üzere, aşağıda verilen integral denklemi göz önüne alalım:

$$S(z(v)) = \int_a^b H_1(v, p, z(p), z(f(p))) dp + c_1(v) \quad v \in [\alpha, \beta] \quad (3.5)$$

(2.3) ile verilen iterasyon algoritması sırasıyla A (2.2) ve S (3.5) operatörleri ile yeniden inşa edilirse

$$\begin{cases} x_{n+1} = \int_a^b H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) dp + c(v) \\ y_n = (1 - \alpha_n)z_n + \alpha_n \left[\int_a^b H(v, p, z_n(p), z_n(f(p))) dp + c(v) \right] \\ z_n = \int_a^b H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) dp + c(v) \end{cases} \quad (3.6)$$

ve

$$\begin{cases} u_{n+1} = \int_a^b H_1(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) dp + c_1(v) \\ v_n = (1 - \alpha_n)w_n + \alpha_n \left[\int_a^b H_1(v, p, w_n(p), w_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \\ w_n = \int_a^b H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) dp + c_1(v) \end{cases} \quad (3.7)$$

şeklinde olur.

Teorem 3.2. Her $n \in \mathbb{N}$ için $\{\alpha_n\}_{n=0}^\infty \subset [0,1]$ dizisi $\frac{1}{2} \leq \alpha_n$ şartını sağlasın. (3.6)'dan elde edilen $\{x_n\}_{n=0}^\infty$ dizisini ve (3.7)'den elde edilen $\{u_n\}_{n=0}^\infty$ dizisini göz önüne alalım. Kabul edelim ki

- i. Teorem 3.1'in bütün koşulları sağlanmakla birlikte (2.2) ve (3.5) ile verilen integral denklemlerin çözümleri sırasıyla x_* ve u_* olsun.
- ii. Her $v, p \in [\alpha, \beta]$ için $\|H(v, p, x, y) - H_1(v, p, x, y)\| \leq \varepsilon_1$ ve $\|c(v) - c_1(v)\| \leq \varepsilon_2$ olacak şekilde ε_1 ve ε_2 sabitleri mevcut olsun.

Eğer $n \rightarrow \infty$ için $u_n \rightarrow u_*$ ise, bu durumda

$$\|x_* - u_*\| \leq \frac{5[\varepsilon_1(b-a) + \varepsilon_2]}{1 - (L_1 + L_2)(b-a)} \quad (3.8)$$

eşitsizliği geçerlidir.

İspat.(2.2), (2.3), (3.5), (3.6), (3.7) ve i-ii kabulleri göz önüne alındığında

$$\begin{aligned} & \|x_{n+1} - u_{n+1}\| \\ &= \left\| \left[\int_a^b H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) dp + c(v) \right] - \left[\int_a^b H_1(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right\| \\ &\leq \left\| \left[\int_a^b H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) dp + c(v) \right] - \left[\int_a^b H(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned}
& + \left\| \left[\int_a^b H(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H_1(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right\| \\
& \leq \int_a^b \|H(v, p, y_n(p), y_n(f(p))) - H(v, p, v_n(p), v_n(f(p)))\| dp \\
& + \int_a^b \|H(v, p, v_n(p), v_n(f(p))) - H_1(v, p, v_n(p), v_n(f(p)))\| dp \\
& + \|c(v) - c_1(v)\| \\
& \leq \int_a^b [L_1 \|y_n - v_n\| + L_2 \|y_n - v_n\|] dp + \int_a^b \varepsilon_1 dp + \varepsilon_2 \\
& = (L_1 + L_2)(b - a) \|y_n - v_n\| + \varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2
\end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}
\|y_n - v_n\| & \leq (1 - \alpha_n) \|z_n - w_n\| + \alpha_n \|Az_n - Sw_n\| \\
& \leq (1 - \alpha_n) \|z_n - w_n\|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \alpha_n \left\| \left[\int_a^b H(v, p, z_n(p), z_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H(v, p, w_n(p), w_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \\
& + \alpha_n \left\| \left[\int_a^b H(v, p, w_n(p), w_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H_1(v, p, w_n(p), w_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right\|
\end{aligned} \tag{3.10}$$

$$\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - w_n\|$$

$$+ \alpha_n \int_a^b \|H(v, p, z_n(p), z_n(f(p))) - H(v, p, w_n(p), w_n(f(p)))\| dp$$

$$+ \alpha_n \int_a^b \|H(v, p, w_n(p), w_n(f(p))) - H_1(v, p, w_n(p), w_n(f(p)))\| dp$$

$$+ \alpha_n \|c(v) - c_1(v)\|$$

$$\leq (1 - \alpha_n) \|z_n - w_n\|$$

$$\begin{aligned}
& +\alpha_n \int_a^b [L_1 \|z_n - w_n\| + L_2 \|z_n - w_n\|] dp + \alpha_n \int_a^b \varepsilon_1 dp + \alpha_n \varepsilon_2 \\
& = [1 - \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|z_n - w_n\| + \alpha_n \varepsilon_1(b - a) + \alpha_n \varepsilon_2
\end{aligned}$$

elde edilir. Benzer şekilde

$$\begin{aligned}
\|z_n - w_n\| & = \left\| \left[\int_a^b H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right\| \\
& \leq \left\| \left[\int_a^b H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) dp + c(v) \right] \right\| \tag{3.11} \\
& \quad + \left\| \left[\int_a^b H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right. \\
& \quad \left. - \left[\int_a^b H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) dp + c_1(v) \right] \right\| \\
& \leq \int_a^b \|H(v, p, x_n(p), x_n(f(p))) - H(v, p, u_n(p), u_n(f(p)))\| dp \\
& \quad + \int_a^b \|H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p))) - H_1(v, p, u_n(p), u_n(f(p)))\| dp \\
& \quad + \|c(v) - c_1(v)\| \\
& \leq \int_a^b [L_1 \|x_n - u_n\| + L_2 \|x_n - u_n\|] dp + \int_a^b \varepsilon_1 dp + \varepsilon_2 \\
& = (L_1 + L_2)(b - a) \|x_n - u_n\| + \varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2
\end{aligned}$$

şeklinde olup, sırasıyla (3.11) eşitsizliği (3.10)'da ve (3.10) eşitsizliği de (3.9)'da yerine yazılıp $\delta = (L_1 + L_2)(b - a) < 1$ olduğu göz önüne alınırsa

$$\begin{aligned}
\|x_{n+1} - u_{n+1}\| & \leq \delta^2 [1 - \alpha_n(1 - \delta)] \|x_n - u_n\| + \delta [1 - \alpha_n(1 - \delta)] \varepsilon_1(b - a) \\
& \quad + \delta [1 - \alpha_n(1 - \delta)] \varepsilon_2 + \delta \alpha_n \varepsilon_1(b - a) + \delta \alpha_n \varepsilon_2 + \varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2
\end{aligned}$$

elde edilir. Her $n \in \mathbb{N}$ için $\frac{1}{2} \leq \alpha_n$ ve $\delta = (L_1 + L_2)(b - a) < 1$ kabulleri son eşitsizliğe uygulanırsa

$$\begin{aligned}
\|x_{n+1} - u_{n+1}\| & \leq [1 - \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_n - u_n\| \\
& \quad + 5\alpha_n \varepsilon_1(b - a) + 5\alpha_n \varepsilon_2 \tag{3.12} \\
& = [1 - \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a))] \|x_n - u_n\| \\
& \quad + \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a)) \frac{5[\varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2]}{1 - (L_1 + L_2)(b - a)}
\end{aligned}$$

eşitsizliği elde edilir.

$$\beta_n = \|x_n - u_n\|$$

$$\mu_n = \alpha_n(1 - (L_1 + L_2)(b - a)) \in (0,1)$$

$$\gamma_n = \frac{5[\varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2]}{1 - (L_1 + L_2)(b - a)} \geq 0$$

şeklinde seçelim. Her $n \in \mathbb{N}$ için $\frac{1}{2} \leq \alpha_n$ olması $\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n = \infty$ olmasını gerektirir. Dolayısıyla (3.12) ile verilen eşitsizlik Lemma 2.3'ün koşullarını sağlar. Bu nedenle

$$0 \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - u_n\| \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{5[\varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2]}{1 - (L_1 + L_2)(b - a)}$$

elde edilir. $n \rightarrow \infty$ için $x_n \rightarrow x_*$ ve $u_n \rightarrow u_*$ olduğundan

$$\|x_* - u_*\| \leq \frac{5[\varepsilon_1(b - a) + \varepsilon_2]}{1 - (L_1 + L_2)(b - a)}$$

eşitsizliği elde edilir.

Örnek 3.3 $[0,1]$ aralığında tanımlı tüm sürekli reel değerli fonksiyonların uzayı $C[0,1]$

olmak üzere, bu küme üzerinde $\|x - y\| = \max_{v \in [0,1]} |x(v) - y(v)|$ Chebyshev normu tanımlı olsun. $(C[0,1], \|\cdot\|)$ bir Banach uzayıdır. Aşağıda verilen integral denklemi göz önüne alalım:

$$u(v) = \int_0^1 \left[\frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin u(p) + u(p)}{8} \right] dp + \frac{2\cos v + 1}{100}, v \in [0,1]$$

burada

- $H \in C([0,1]^2 \times \mathbb{R}^2, \mathbb{R})$ ve $H(v, p, x, y) = \frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin x + y}{8}$ şeklinde tanımlıdır.
- $f \in C([0,1], [0,1])$ ve $f(p) = p$ şeklinde tanımlıdır.
- $c \in C([0,1], \mathbb{R})$ ve $c(v) = \frac{2\cos v + 1}{100}$ şeklinde tanımlıdır.

$A: C([0,1], \mathbb{R}) \rightarrow C([0,1], \mathbb{R})$ olmak üzere

$$A(u(v)) = \int_0^1 \left[\frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin u(p) + u(p)}{8} \right] dp + \frac{2\cos v + 1}{100} \quad (3.13)$$

operatörünü göz önüne alalım.

$$\begin{aligned} |A(u(v)) - A(y(v))| &= \left| \int_0^1 \frac{\sin u(p) - \sin y(p) + u(p) - y(p)}{8} dp \right| \\ &\leq \int_0^1 \frac{1}{8} |\sin u(p) - \sin y(p)| dp + \int_0^1 \frac{1}{8} |u(p) - y(p)| dp \end{aligned}$$

$$\leq \int_0^1 \frac{1}{8} |u(p) - y(p)| dp + \int_0^1 \frac{1}{8} |u(p) - y(p)| dp$$

şeklinde olup yukarıdaki eşitsizlik için Chebyshev normu uygulanırsa

$$\begin{aligned} \|A(u) - A(y)\| &\leq \int_0^1 \frac{1}{8} \|u - y\| dp + \int_0^1 \frac{1}{8} \|u - y\| dp \\ &= \frac{1}{4} \|u - y\| \end{aligned}$$

elde edilir. Yani A bir $\frac{1}{4}$ -büzülme dönüşümdür. Son eşitsizlikten $L_1 = L_2 = \frac{1}{8}$ olduğu açıktır. Şimdi aşağıda verilen integral denklemi göz önüne alalım:

$$z(v) = \int_0^1 \left[\frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin u(p) + u(p)}{8} - p + \frac{1}{2} \right] dp + \frac{\cos v + 1}{100}, v \in [0,1]$$

$S: C([0,1], \mathbb{R}) \rightarrow C([0,1], \mathbb{R})$ olmak üzere

$$S(z(v)) = \int_0^1 \left[\frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin u(p) + u(p)}{8} - p + \frac{1}{2} \right] dp + \frac{\cos v + 1}{100} \quad (3.14)$$

şeklinde tanımlanırsa S operatörünün de bir $\frac{1}{4}$ -büzülme dönüşümü olduğu kolaylıkla görülebilir. Bu denklemde

- $H_1 \in C([0,1]^2 \times \mathbb{R}^2, \mathbb{R})$ ve $H_1(v, p, x, y) = \frac{5p - 4v}{3} + \frac{\sin x + y}{8} - p + \frac{1}{2}$ şeklinde tanımlıdır.
- $f \in C([0,1], [0,1])$ ve $f(p) = p$ şeklinde tanımlıdır.
- $c_1 \in C([0,1], \mathbb{R})$ ve $c_1(v) = \frac{\cos v + 1}{100}$ şeklinde tanımlıdır.

(3.13) ve (3.14) ile verilen dönüşümler Teorem 3.1'in koşullarını sağladığından (2.3) ile verilen iterasyon algoritması bu dönüşümlerle yeniden inşa edildiğinde elde edilecek olan $\{x_n\}_{n=0}^{\infty}$ ve $\{u_n\}_{n=0}^{\infty}$ dizileri teklikle belirli olan x_* ve u_* çözümlerine sırasıyla yakınsayacaktır. Bu nedenle aşağıdaki eşitsizlikleri yazabiliriz:

$$|H(v, p, x, y) - H_1(v, p, x, y)| = \left| p - \frac{1}{2} \right| \leq \frac{1}{2} = \varepsilon_1 \text{ ve}$$

$$|c(v) - c_1(v)| = \left| \frac{2\cos v + 1}{100} - \frac{\cos v + 1}{100} \right| \leq \frac{1}{100} |\cos(v)| \leq \frac{1}{100} = \varepsilon_2$$

Dolayısıyla Teorem 3.2'nin tüm koşulları sağlanmış olur. O halde (3.8) eşitsizliğinden

$$\|x_* - u_*\| \leq \frac{5 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{100} \right]}{1 - \frac{1}{4}} = 3.4$$

elde edilir.

SONUÇ

Bu çalışmada herhangi bir Banach uzayında uygun şartlar altında bir fonksiyonel integral denklem sınıfının teklikle belirli olan çözümüne üç adımlı bir sabit nokta iterasyon algoritmasıyla daha hızlı ulaşılabileceği ispatlanmıştır. Bunun yanında bu çözümün veri bağı olduğu gösterilerek bir örnekle bu sonuç desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Atalan Y, Karakaya V, 2017. Iterative Solution of Functional Volterra-Fredholm Integral Equation with Deviating Argument. *Journal of Nonlinear and Convex Analysis*, 18(4): 675-684.
- Atalan Y, 2018. Yeni Bir İterasyon Yöntemi İçin Hemen-Hemen Büzülme Dönüşümleri Altında Bazı Sabit Nokta Teoremleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 30(3): 276-285.
- Appell J, Kalitvin A.S, 2006. Existence results for integral equations: Spectral methods vs. Fixed point theory. *Fixed Point Theory*, 7(2): 219-234.
- Berinde V, 2010. Existence and Approximation of Solutions of Some First Order İterative Differential Equations. *Miskolc Math. Notes*, 11(1): 13-26.
- Chugh R, Kumar V, Kumar S, 2012. Strong Convergence of a New Three Step Iterative Scheme in Banach Spaces, *Amer. J. Comput. Math.*, 2 (04): 345-357.
- Dobritoiu M, 2008. System of Integral Equations with Modified Argument. *Carpathian J. Math*, 24(2): 26-36.
- Gürsoy F, 2016. A Picard-S Iterative Method for Approximating Fixed Point of Weak-Contraction Mappings, *Filomat*, 30(10): 2829-2845.
- Ishikawa S, 1974. Fixed Points by a New Iteration Method, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 44(1): 147-150.
- Karakaya V, Atalan Y, Dogan K, Bouzara NEH, 2017. Some Fixed Point Results for a New Three Steps Iteration Process in Banach Spaces, *Fixed Point Theory*, 18(2): 625-640.
- Khuri S.A, Sayfy,A, 2015. A Novel Fixed Point Scheme: Proper Setting Of Variational İteration Method for BVPs. *Appl. Math. Lett*, 48: 75-84.
- Lauran M, 2011. Existence Results for Some Differential Equations with Deviating Argument. *Filomat*, 25(2): 21-31.
- Mann W.R, 1953. Mean Value Methods in Iteration. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4(3): 506-510.
- Noor M.A, 2000. New Approximation Schemes for General Variational Inequalities, *J. Math. Anal. Appl.*, 251: 217-229.
- Pascale E De, Zabreiko P.P, 2004. Fixed Point Theorems for Operators in Spaces of Continuous Functions. *Fixed Point Theory*, 5(1): 117-129.
- Petrusel A, Rus I, 2018. A Class of Functional-Integral Equations via Picard Operator Technique. *Annals of the Academy of Romanian Scientists: Series on Mathematics and its Applications*, 10(1): 15-24.
- Phuengrattana W, Suantai S, 2011. On the Rate of Convergence of Mann, Ishikawa, Noor and SP Iterations for Continuous Functions on an Arbitrary Interval, *J. Comput. Appl. Math*, 235(9): 3006-3014.
- Picard E, 1890. Mémoire Sur la Théorie des Equations aux Dérivées Partielles et la Méthode des Approximations Successives, *J. Math. Pure. Appl.*, 6: 145-210.
- Sahu D.R, 2011. Applications of S iteration Process to Constrained Minimization Problems and Split Feasibility Problems, *Fixed Point Theory*, 12(1): 187-204.
- Şahin A, Başarır M, 2016. Convergence and Data Dependence Results of An Iteration Process in A Hyperbolic Spaces, *Filomat*, 30(3): 569-582.
- Şahin A, Kalkan Z, Arısoy H, 2017. On The Solution of A Nonlinear Volterra Integral Equation with Delay. *Sakarya University Journal of Science*, 21(6): 1367-1376.
- Şoltuz S.M, Grosan T, 2008. Data Dependence for Ishikawa Iteration when Dealing with Contractive Like Operators. *Fixed Point Theory and Applications*, 2008(1): 1-7.
- Weng X, 1991. Fixed Point Iteration for Local Strictly Pseudo-Contractive Mapping. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 113(3): 727-731.

New Exact Solutions of Fractional Fitzhugh-Nagumo Equation

Orkun TASBOZAN¹, Ali KURT^{2*}

ABSTRACT: The main aim of this article is obtaining the travelling wave, solitary wave and periodic wave solutions for time fractional Fitzhugh-Nagumo equation which used as a model for reaction–diffusion, transmission of nerve impulses, circuit theory, biology and population genetics. The new extended direct algebraic method is employed for this aim. The fractional derivative is in conformable sense which is an applicable, well behaved and understandable definition.

Keywords: Conformable fractional derivative, New extended direct algebraic method, Fitzhugh-Nagumo equation

Kesirli Fitzhugh-Nagumo Denkleminin Yeni Tam Çözümleri

ÖZET: Bu makaledeki ana amaç, reaksiyon difüzyon, sınır sinyallerinin yayılımında, devre teorisi, biyoloji ve popülasyon genetiği modeli olarak kullanılan zaman kesirli Fitzhugh-Nagumo denkleminin hareketli dalga, soliter dalga ve periyodik dalga çözümlerini elde etmektir. Bu amaç için yeni genişletilmiş direkt cebirsel yöntem kullanılmıştır. Kesirli türev ifadesi uygulanabilir, iyi tanımlı ve anlaşılabilir bir tanım olan conformable türündendir.

Anahtar Kelimeler: Conformable Kesirli Türev, Yeni Genişletilmiş Direk Cebirsel Yöntem, Fitzhugh-Nagumo equation

¹ Orkun TASBOZAN (Orcid ID: 0000-0001-5003-6341), Mustafa Kemal University, Faculty of Art and Science, Department of Mathematics, Hatay, Turkey

² Ali KURT (Orcid ID: 0000-0002-0617-6037), Pamukkale University, Science and Art Faculty, Department of Mathematics, Denizli, Turkey

*Sorumlu yazar: Ali KURT, e-mail: pau.dr.alikurt@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 15.01.2019
Kabul tarihi / Accepted: 14.06.2019

INTRODUCTION

In this article authors obtained the new travelling and solitary wave solutions of time fractional Fitzhugh-Nagumo equation

$$D_t^\gamma u - D_x^2 u = u(u-s)(1-u) \quad (1)$$

which is an important nonlinear reaction–diffusion equation and generally handled for modeling the transmission of nerve impulses (Fitzhugh, 1961; Nagumo et al., 1962) also handled in circuit theory, biology and the area of population genetics (Aronson et al., 1978) as mathematical models with the aid of computer software called Mathematica. There many studies including different numerical or analytical methods for obtaining the solutions of Fitzhugh-Nagumo model. For instance, Li and Guo (Li and Guo, 2006) used first integral method for acquiring the exact solutions of Fitzhugh-Nagumo model. Abbasbandy used homotopy analysis method (Abbasbandy, 2008) to get the approximate analytical solutions of Fitzhugh-Nagumo equation. Hariharan and Kannan employed haar wavelet method to get the numerical solutions of Fitzhugh-Nagumo equation (Hariharan and Kannan, 2010). Also, Kumar *et al.* presented a new method which is combination of q-homotopy analysis approach and Laplace transform approach to evaluate the numerical results for the Fitzhugh–Nagumo equation of fractional order (Kumar *et al.*, 2018).

We comprehensively obtained the exact solutions of Fitzhugh-Nagumo equation by applying wave transform and new extended direct algebraic method. By this transform the nonlinear fractional partial differential equation turns into nonlinear differential equation with integer order. After then the new extended direct algebraic method is employed to acquire new wave solutions.

Our work reported here is a first step towards understanding structural and physical behavior of reaction–diffusion, transmission of

nerve impulses models and also circuit theory, biology and the area of population genetics. We hope that our work will be very useful in better understanding the models that the Fitzhugh-Nagumo equation corresponds. To the best of our knowledge all the obtained results are new and firstly seen in the literature.

Fractional calculus which is known as derivation and integration with arbitrary order is as old as known calculus. At the beginning the fractional calculus is seen as a great paradox. The proof of this expression is implicit in the letter L'Hospital to Leibniz which can be considered as the beginning of the adventure of this attractive subject. Fractional calculus remained dormant from the 17th century to the 20th century. Then during the last three decades fractional calculus has seen the value it deserves. Studies on the complex and nonlinear nature models made this subject valuable. Because scientists understood that using the fractional derivation or integration is the best way for establishing a model of nonlinear and complex natural phenomena (Kurt et al., 2017; Tasbozan et al., 2018b; Tasbozan et al., 2017). While the scientists were modeling the real world events, they used some definitions of fractional derivative and integral as tools (Cenesiz et al., 2017; Tasbozan et al., 2018a). The most popular ones are Riemann-Liouville and Caputo type fractional derivatives and integrals (Atangana, 2015). Caputo type definitions uses integer order derivative in the initial conditions instead of fractional order. This property makes Caputo type definitions one step ahead. But recently some deficiencies of Caputo and Riemann-Liouville type derivative definitions are declared by Atangana (Atangana, 2015). Atangana declared some criterias (Atangana, 2015) that need to be satisfied for a given operator to be called fractional derivative. Some of them do not satisfied by Caputo and Riemann-Liouville type fractional derivatives. For instance

- Both Riemann-Liouville and Caputo fractional operators do not satisfy chain rule.
- Both Riemann-Liouville and Caputo fractional operators do not describe the rate of change of the function near the input value.
- Both Riemann-Liouville and Caputo fractional operators do not satisfy the reciprocal rule.
- Riemann-Liouville and Caputo derivative operators do not satisfy quotient rule.

The rest of article is organized as follows. In section 2 basic definitions and theorems for conformable fractional calculus are expressed. In section 3 description of the implemented method called new extended direct algebraic method is given. In section 4 the travelling and solitary wave solutions of time fractional Fitzhugh-Nagumo are obtained by employing the new extended direct algebraic method.

BASIC DEFINITIONS

To get rid of these deficiencies scientists studied to express a new definition. Khalil et al. (Khalil et al., 2014) presented a new, applicable and understandable definition of derivative and integral with fractional order called “conformable fractional derivative and integral” which overcomes above mentioned deficiencies.

Definition 1. Let, $f : (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ be a function. Then, γ th order conformable fractional derivative of f is defined as

$$D_t^\gamma f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(t + \varepsilon t^{1-\gamma}) - f(t)}{\varepsilon}, \quad (1)$$

for all $t > 0$, $\gamma \in (0, 1)$ (Khalil et al., 2014).

Definition 2. Suppose that $a \geq 0$ and $t \geq a$. Also, let f be a function defined on $(a, t]$. Then, the γ - fractional integral of f is defined by,

$${}_t I_a^\gamma f(t) = \int_a^t \frac{f(x)}{x^{1-\gamma}} dx$$

where the Riemann improper integral exist (Khalil et al., 2014). Some basic properties of conformable fractional derivative is given below (Khalil et al., 2014; Abdeljawad, 2015).

1. $\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (t^\eta) = \eta t^{\eta-\gamma}$.
2. $\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (f(t)g(t)) = f(t) \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (g(t)) + g(t) \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (f(t))$.
3. $\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} \left(\frac{f(t)}{g(t)} \right) = \frac{g(t) \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (f(t)) - f(t) \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (g(t))}{g^2(t)}$.
4. $\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} (c) = 0$ for all constant functions $f(t) = c$.

where $\gamma \in (0,1)$.

Theorem 1. (Chain Rule) (Abdelhawad, 2015) Assume $f, g : (a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ be γ -differentiable functions, where $0 < \gamma \leq 1$. Let $h(t) = f(g(t))$. Then $h(t)$ is γ -differentiable and for all t with $t \neq a$ and $g(t) \neq 0$ we have

$$(D_\gamma^\alpha h)(t) = (D_\gamma^\alpha f)(g(t))(D_\gamma^\alpha g)(t)g(t)^{\gamma-1}.$$

MATERIALS AND METHODS

Now lets represent the new extended direct algebraic method (Rezazadeh *et al.*, 2019). The method is used several times for obtaining the different types of partial differential equations (Rezazadeh, 2018a, Rezazadeh *et al.*, 2018b). Consider the nonlinear time fractional partial differential equation of the form

$$T(u, D_t^\gamma u, D_x u, D_t^{(2\gamma)} u, D_x^2 u, \dots) = 0 \quad (2)$$

where u is an unknown function and $D_t^{(m\gamma)}$ means $m(m \in \mathbb{Z}^+)$ times conformable fractional derivative of the function u . Regarding the wave transformation, as

$$u(x, t) = U(\xi), \quad \xi = kx + w \frac{t^\gamma}{\gamma}, \quad (3)$$

where k and w are arbitrary constants to be evaluated later. Using the chain rule (Abdeljawad, 2015) and wave transform (3) in Eq. (2), led to following nonlinear ordinary differential equation

$$G(U, U', U'', \dots) = 0, \quad (4)$$

where prime denotes the integer order derivative of function U with respect to ξ . Suppose that Eq. the solution of Eq. (4) can be expressed as the following form

$$U(\xi) = \sum_{i=0}^M a_i Q^i(\xi), \quad a_M \neq 0, \quad (5)$$

where $a_i (0 \leq i \leq M)$ are constants coefficients to be examined onwards, M is a positive integer which is evaluated by balancing procedure in Eq. (4) and $Q(\xi)$ ensures the ODE

$$Q'(\xi) = Ln(A) (\alpha + \beta Q(\xi) + \sigma Q^2(\xi)), \quad A \neq 0, 1, \quad (6)$$

where α, β and σ are constants. The solution set of Eq. (6) are given as follows.

1) Assume that $\beta^2 - 4\alpha\sigma < 0$ and $\sigma \neq 0$,

$$Q_1(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2\sigma} \tan_A \left(\frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2} \xi \right),$$

$$Q_2(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2\sigma} \cot_A \left(\frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2} \xi \right),$$

$$Q_3(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2\sigma} \left(\tan_A \left(\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)} \xi \right) \pm \sqrt{pq} \sec_A \left(\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)} \xi \right) \right),$$

$$Q_4(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{2\sigma} \left(-\cot_A \left(\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)} \xi \right) \pm \sqrt{pq} \csc_A \left(\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)} \xi \right) \right),$$

$$Q_5(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{4\sigma} \left(\tan_A \left(\frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{4} \xi \right) - \cot_A \left(\frac{\sqrt{-(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}{4} \xi \right) \right).$$

2) Suppose that $\beta^2 - 4\alpha\sigma > 0$ and $\sigma \neq 0$,

$$Q_6(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2\sigma} \tanh_A \left(\frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2} \xi \right),$$

$$Q_7(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2\sigma} \coth_A \left(\frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2} \xi \right),$$

$$Q_8(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2\sigma} \left(-\tanh_A \left(\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma} \xi \right) \pm i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A \left(\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma} \xi \right) \right),$$

$$Q_9(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{2\sigma} \left(-\coth_A \left(\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma} \xi \right) \pm \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A \left(\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma} \xi \right) \right),$$

$$Q_{10}(\xi) = -\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{4\sigma} \left(\tanh_A \left(\frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{4} \xi \right) + \coth_A \left(\frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\sigma}}{4} \xi \right) \right).$$

3) Consider that $\alpha\sigma > 0$ and $\beta = 0$,

$$Q_{11}(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \tan_A \left(\sqrt{\alpha\sigma} \xi \right),$$

$$Q_{12}(\xi) = -\sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \cot_A \left(\sqrt{\alpha\sigma} \xi \right),$$

$$Q_{13}(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tan_A \left(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi \right) \pm \sqrt{pq} \sec_A \left(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi \right) \right),$$

$$Q_{14}(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\cot_A \left(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi \right) \pm \sqrt{pq} \csc_A \left(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi \right) \right),$$

$$Q_{15}(\xi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tan_A \left(\frac{\sqrt{\alpha\sigma}}{2} \xi \right) - \cot_A \left(\frac{\sqrt{\alpha\sigma}}{2} \xi \right) \right).$$

4) Regard that $\alpha\sigma < 0$ and $\beta = 0$,

$$Q_{16}(\xi) = -\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \tanh_A \left(\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right),$$

$$Q_{17}(\xi) = -\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \coth_A \left(\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right),$$

$$Q_{18}(\xi) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\tanh_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \pm i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \right),$$

$$Q_{19}(\xi) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\coth_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \pm \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \right),$$

$$Q_{20}(\xi) = -\frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tanh_A \left(\frac{\sqrt{-\alpha\sigma}}{2} \xi \right) + \coth_A \left(\frac{\sqrt{-\alpha\sigma}}{2} \xi \right) \right).$$

5) When $\beta = 0$ and $\sigma = \alpha$,

$$Q_{21}(\xi) = \tan_A \left(\alpha\xi \right),$$

$$Q_{22}(\xi) = -\cot_A \left(\alpha\xi \right),$$

$$Q_{23}(\xi) = \tan_A \left(2\alpha\xi \right) \pm \sqrt{pq} \sec_A \left(2\alpha\xi \right),$$

$$Q_{24}(\xi) = -\cot_A \left(2\alpha\xi \right) \pm \sqrt{pq} \csc_A \left(2\alpha\xi \right),$$

$$Q_{25}(\xi) = \frac{1}{2} \left(\tan_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) - \cot_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) \right).$$

6) If $\beta = 0$ and $\sigma = -\alpha$, chosen

$$Q_{26}(\xi) = -\tanh_A \left(\alpha\xi \right),$$

$$Q_{27}(\xi) = -\coth_A \left(\alpha\xi \right),$$

$$Q_{28}(\xi) = -\tanh_A(2\alpha\xi) \pm i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A(2\alpha\xi),$$

$$Q_{29}(\xi) = -\coth_A(2\alpha\xi) \pm \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A(2\alpha\xi),$$

$$Q_{30}(\xi) = -\frac{1}{2} \left(\tanh_A\left(\frac{\alpha}{2}\xi\right) + \coth_A\left(\frac{\alpha}{2}\xi\right) \right).$$

7) While $\beta^2 = 4\alpha\sigma$,

$$Q_{31}(\xi) = \frac{-2\alpha(\beta\xi \operatorname{Ln}A + 2)}{\beta^2\xi \operatorname{Ln}A}.$$

8) When $\beta = k$, $\alpha = mk$ ($m \neq 0$) and $\sigma = 0$,

$$Q_{32}(\xi) = A^{k\xi} - m.$$

9) When $\beta = \sigma = 0$,

$$Q_{33}(\xi) = \alpha\xi \operatorname{Ln}A.$$

10) When $\beta = \alpha = 0$,

$$Q_{34}(\xi) = \frac{-1}{\sigma\xi \operatorname{Ln}A}.$$

11) When $\alpha = 0$ and $\beta \neq 0$,

$$Q_{35}(\xi) = -\frac{p\beta}{\sigma(\cosh_A(\beta\xi) - \sinh_A(\beta\xi) + p)},$$

$$Q_{36}(\xi) = -\frac{q\beta}{\sigma(\cosh_A(\beta\xi) - \sinh_A(\beta\xi) + q)},$$

$$Q_{37}(\xi) = -\frac{\beta(\sinh_A(\beta\xi) + \cosh_A(\beta\xi))}{\sigma(\sinh_A(\beta\xi) + \cosh_A(\beta\xi) + q)},$$

12) When $\beta = k$, $\sigma = mk$ ($m \neq 0$) and $\alpha = 0$,

$$Q_{38}(\xi) = \frac{pA^{k\xi}}{p - mqA^{k\xi}}.$$

where ξ is an independent variable, p and q are arbitrary constants greater than zero and named as deformation parameters. Subrogating Eqs. (5) and (6) into Eq. (4) and zeroing the coefficients of $Q^i(\xi)$, we acquire an algebraic equation system with respect to a_i ($i=0,1,\dots,M$) and k and c . Then substituting the obtained results of constants and solution set of Eq. (6) into Eq. (5) by using the wave transform (3), we obtain the exact wave solutions for Eq. (2).

Remark 1. The generalized hyperbolic and triangular functions are defined as

$$\sinh_A(\xi) = \frac{pA^\xi - qA^{-\xi}}{2}, \quad \cosh_A(\xi) = \frac{pA^\xi + qA^{-\xi}}{2},$$

$$\tanh_A(\xi) = \frac{pA^\xi - qA^{-\xi}}{pA^\xi + qA^{-\xi}}, \quad \coth_A(\xi) = \frac{pA^\xi + qA^{-\xi}}{pA^\xi - qA^{-\xi}},$$

$$\operatorname{sech}_A(\xi) = \frac{2}{pA^\xi + qA^{-\xi}}, \quad \operatorname{csch}_A(\xi) = \frac{2}{pA^\xi - qA^{-\xi}},$$

$$\sin_A(\xi) = \frac{pA^{i\xi} - qA^{-i\xi}}{2i}, \quad \cos_A(\xi) = \frac{pA^{i\xi} + qA^{-i\xi}}{2},$$

$$\tan_A(\xi) = -i \frac{pA^{i\xi} - qA^{-i\xi}}{pA^{i\xi} + qA^{-i\xi}}, \quad \cot_A(\xi) = i \frac{pA^{i\xi} + qA^{-i\xi}}{pA^{i\xi} - qA^{-i\xi}},$$

$$\sec_A(\xi) = \frac{2}{pA^{i\xi} + qA^{-i\xi}}, \quad \csc_A(\xi) = \frac{2i}{pA^{i\xi} - qA^{-i\xi}},$$

RESULTS AND DISCUSSION

Considering the time fractional Fitzhugh–Nagumo equation (1) where $0 < \gamma < 1$ and D_t^γ denotes the conformable derivative operator with fractional order. Employing the chain rule (Abdeljawad, 2015) and wave transform Eq. (1) turns into nonlinear ordinary differential equation

$$wU_\xi - k^2U_{\xi\xi} - U(U-s)(1-U) = 0. \quad (7)$$

Supposing that the Eq. (7) has the solution in the form (5). By the balancing procedure one can find $M = 1$. So the solution becomes as follows.

$$u(\xi) = a_0 + a_1 Q(\xi). \quad (8)$$

Substituting Eq. (8) into (7), collecting the coefficients of $Q^i(\xi)$ together and equating them to zero led to a set of algebraic equations with respect to a_0, a_1, k and w . Solving these algebraic equations with the help of computer software, we acquire

$$\begin{aligned}
 a_0 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right), \\
 a_1 &= \sqrt{2} k \sigma LnA, \\
 w &= \frac{1-2s}{2\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}, \\
 k &= -\frac{1}{\sqrt{2Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

So for the given conditions expressed below, the solutions can be obtained as follows

When $\beta^2 - 4\alpha\sigma < 0$ and $\sigma \neq 0$,

$$\begin{aligned}
 U_1(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-\Delta}}{2\sigma} \tan_A \left(\frac{\sqrt{-\Delta}}{2} \xi \right) \right), \\
 U_2(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{-\Delta}}{2\sigma} \cot_A \left(\frac{\sqrt{-\Delta}}{2} \xi \right) \right), \\
 U_3(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-\Delta}}{2\sigma} \left(\tan_A(\sqrt{-\Delta}\xi) \pm \sqrt{pq} \sec_A(\sqrt{-\Delta}\xi) \right) \right), \\
 U_4(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-\Delta}}{2\sigma} \left(-\cot_A(\sqrt{-\Delta}\xi) \pm \sqrt{pq} \csc_A(\sqrt{-\Delta}\xi) \right) \right), \\
 U_5(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{-\Delta}}{4\sigma} \left(\tan_A \left(\frac{\sqrt{-\Delta}}{4} \xi \right) - \cot_A \left(\frac{\sqrt{-\Delta}}{4} \xi \right) \right) \right)
 \end{aligned}$$

where $\Delta = \beta^2 - 4\alpha\sigma$ and $\xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta Ln^2 A}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta Ln^2 A}}$.

When $\beta^2 - 4\alpha\sigma > 0$ and $\sigma \neq 0$,

$$\begin{aligned}
 U_6(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2\sigma} \tanh_A \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} \xi \right) \right), \\
 U_7(\xi) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta LnA}{\sqrt{Ln^2 A(\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2} k \sigma LnA \left(-\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2\sigma} \coth_A \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} \xi \right) \right),
 \end{aligned}$$

$$U_8(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta \text{Ln} A}{\sqrt{\text{Ln}^2 A (\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2\sigma} \left(-\tanh_A(\sqrt{\Delta}\xi) \pm i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A(\sqrt{\Delta}\xi) \right) \right),$$

$$U_9(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta \text{Ln} A}{\sqrt{\text{Ln}^2 A (\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\frac{\beta}{2\sigma} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2\sigma} \left(-\coth_A(\sqrt{\Delta}\xi) \pm \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A(\sqrt{\Delta}\xi) \right) \right),$$

$$U_{10}(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta \text{Ln} A}{\sqrt{\text{Ln}^2 A (\beta^2 - 4\alpha\sigma)}} \right) + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\frac{\beta}{2\sigma} - \frac{\sqrt{\Delta}}{4\sigma} \left(\tanh_A\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{4}\xi\right) + \coth_A\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{4}\xi\right) \right) \right)$$

where $\Delta = \beta^2 - 4\alpha\sigma$ and $\xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta \text{Ln}^2 A}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta \text{Ln}^2 A}}$.

When $\alpha\sigma > 0$ and $\beta = 0$,

$$U_{11}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \tan_A(\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \right),$$

$$U_{12}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \cot_A(\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \right),$$

$$U_{13}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tan_A(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \pm \sqrt{pq} \sec_A(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \right) \right),$$

$$U_{14}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\cot_A(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \pm \sqrt{pq} \csc_A(2\sqrt{\alpha\sigma}\xi) \right) \right),$$

$$U_{15}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tan_A\left(\frac{\sqrt{\alpha\sigma}}{2}\xi\right) - \cot_A\left(\frac{\sqrt{\alpha\sigma}}{2}\xi\right) \right) \right)$$

where $\Delta = -4\alpha\sigma$ and $\xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta \text{Log}(A)^2}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta \text{Log}(A)^2}}$.

When $\alpha\sigma < 0$ and $\beta = 0$,

$$U_{16}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \tanh_A(\sqrt{-\alpha\sigma}\xi) \right),$$

$$U_{17}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma \text{Ln} A} \left(-\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \coth_A(\sqrt{-\alpha\sigma}\xi) \right),$$

$$U_{18}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma}LnA \left(\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\tanh_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \pm i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \right) \right),$$

$$U_{19}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma}LnA \left(\sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(-\coth_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \pm \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A \left(2\sqrt{-\alpha\sigma}\xi \right) \right) \right),$$

$$U_{20}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\sigma}LnA \left(-\frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\alpha}{\sigma}} \left(\tanh_A \left(\frac{\sqrt{-\alpha\sigma}}{2} \xi \right) + \coth_A \left(\frac{\sqrt{-\alpha\sigma}}{2} \xi \right) \right) \right).$$

where $\Delta = -4\alpha\sigma$ and $\xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta}Ln^2A} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta}Ln^2A}$.

When $\beta = 0$ and $\sigma = \alpha$,

$$U_{21}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\tan_A \left(\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{22}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\alpha}LnA \left(-\cot_A \left(\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{23}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\tan_A \left(2\alpha\xi \right) \pm \sqrt{pq} \sec_A \left(2\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{24}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\alpha}LnA \left(-\cot_A \left(2\alpha\xi \right) \pm \sqrt{pq} \csc_A \left(2\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{25}(\xi) = \frac{1}{2} + \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\frac{1}{2} \left(\tan_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) - \cot_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) \right) \right)$$

where $\Delta = -4\alpha^2$ and $\xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta}Ln^2A} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta}Ln^2A}$.

When $\beta = 0$ and $\sigma = -\alpha$,

$$U_{26}(\xi) = \frac{1}{2} - \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\tanh_A \left(\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{27}(\xi) = \frac{1}{2} - \sqrt{2k\alpha}LnA \coth_A \left(\alpha\xi \right),$$

$$U_{28}(\xi) = \frac{1}{2} - \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\tanh_A \left(2\alpha\xi \right) \mp i\sqrt{pq} \operatorname{sech}_A \left(2\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{29}(\xi) = \frac{1}{2} - \sqrt{2k\alpha}LnA \left(\coth_A \left(2\alpha\xi \right) \mp \sqrt{pq} \operatorname{csch}_A \left(2\alpha\xi \right) \right),$$

$$U_{30}(\xi) = \frac{1}{2} - \sqrt{2k\alpha L n A} \left(\tanh_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) + \coth_A \left(\frac{\alpha}{2} \xi \right) \right).$$

$$\text{where } \Delta = 4\alpha^2 \text{ and } \xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta L n^2 A}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\Delta L n^2 A}}.$$

When $\alpha = 0$ and $\beta \neq 0$,

$$U_{31}(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta L n A}{\sqrt{\beta^2 L n^2 A}} \right) - \sqrt{2k\sigma L n A} \left(\frac{p\beta}{\sigma(\cosh_A(\beta\xi) - \sinh_A(\beta\xi) + p)} \right),$$

$$U_{32}(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta L n A}{\sqrt{\beta^2 L n^2 A}} \right) - \sqrt{2k\sigma L n A} \left(\frac{q\beta}{\sigma(\cosh_A(\beta\xi) - \sinh_A(\beta\xi) + q)} \right),$$

$$U_{33}(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta L n A}{\sqrt{\beta^2 L n^2 A}} \right) - \sqrt{2k\sigma L n A} \left(\frac{\beta(\sinh_A(\beta\xi) + \cosh_A(\beta\xi))}{\sigma(\sinh_A(\beta\xi) + \cosh_A(\beta\xi) + q)} \right),$$

$$\text{where } \xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\beta^2 L n^2 A}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{\beta^2 L n^2 A}}.$$

When $\beta = l$, $\sigma = ml (m \neq 0)$, $p = q$, $\alpha = 0$,

$$U_{36}(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l L n A}{\sqrt{l^2 L n^2 A}} \right) + \sqrt{2klm L n A} \left(\frac{A^{l\xi}}{1 - mA^{l\xi}} \right)$$

$$\text{where } \Delta = l^2 \text{ and } \xi = -\frac{x}{\sqrt{2}\sqrt{\Delta L n^2 A}} + \frac{(1-2s)t^\gamma}{2\gamma\sqrt{l^2 L n^2 A}}.$$

CONCLUSION

In this article authors employed new direct algebraic method to obtain the travelling and solitary wave solution of fractional Fitzhugh-Nagumo equation arising in nonlinear reaction-diffusion equation, transmission of nerve, circuit theory, biology and the area of population genetics. All the obtained results can be useful for the scientists who are going to make further studies on this subject.

REFERENCES

- Abbasbandy, S., 2008. Soliton solutions for the Fitzhugh-Nagumo equation with the homotopy analysis method. *Applied Mathematical Modelling*, 32(12), 2706-2714.
- Abdeljawad T, 2015. On conformable fractional calculus. *Journal of computational and Applied Mathematics*, 279:57-66.
- Aronson DG, Weinberger HF, 1978. Multidimensional nonlinear diffusion arising in population genetics. *Adv. Math.*, 30: 33-76.
- Atangana A, 2015. *Derivative with a New Parameter*, Academic Press.

- 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.
- Fitzhugh R, 1961. Impulse and physiological states in models of nerve membrane. *Biophys. J.*, 1: 445-466.
- Hariharan, G., & Kannan, K., 2010. Haar wavelet method for solving FitzHugh-Nagumo equation. *Int. J. Comput. Math. Sci.*, 2, 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., Singh, J., Baleanu, D., 2018. A new numerical algorithm for fractional Fitzhugh–Nagumo equation arising in transmission of nerve impulses. *Nonlinear Dynamics*, 91(1), 307-317.
- 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.
- Li, H., Guo, Y., 2006. New exact solutions to the Fitzhugh–Nagumo equation. *Applied Mathematics and Computation*, 180(2), 524-528.
- Nagumo JS, Arimoto S, Yoshizawa S, 1962. An active pulse transmission line simulating nerve axon,. *Proc. IRE*, 50:2061–2070.
- Rezazadeh, H., 2018a. New solitons solutions of the complex Ginzburg-Landau equation with Kerr law nonlinearity. *Optik*, 167, 218-227.
- Rezazadeh, H., Tariq, H., Eslami, M., Mirzazadeh, M., Zhou, Q., 2018b. New exact solutions of nonlinear conformable time-fractional Phi-4 equation. *Chinese Journal of Physics*, 56(6), 2805-2816.
- Rezazadeh, H., Ali, K. K., Eslami, M., Mirzazadeh, M., Yépez-Martínez, H., 2019. On the soliton solutions to the space-time fractional simplified MCH equation. *Journal of Interdisciplinary Mathematics*, 1-17.
- Taşbozan O, Kurt A, 2018b. New Travelling Wave Solutions for Time-Space Fractional Liouville and Sine-Gordon Equations. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8: 295-303.
- Taşbozan O, Senol M, Kurt A, Özkan O, 2018a. New solution of fractional Drinfeld-Sokolov-Wilson system in shallow water waves. *Ocean Engineering*, 161:62-68.
- Taşbozan O, Cenesiz Y, Kurt A, Baleanu D, 2017. New analytical solutions for conformable fractional PDEs arising in mathematical physics by exp-function method. *Open Physics*, 15:647-651.

The Properties of the Altered Pell and Pell Lucas Sequences

Fikri KOKEN^{1*}

ABSTRACT: The altered Pell and Pell Lucas sequences are defined by altering the Pell and Pell Lucas numbers, it is seen that they have similar properties to usual the Pell and Pell Lucas sequences. Thus, we study some recursive properties of the altered sequences. Further, the greatest common divisors (i.e. GCD) sequences of the altered sequences are investigated, and it is seen that the GCD sequences are subsequences of the Pell and Pell Lucas sequences. Therefore, we obtain Binet formula, the Cassini, Catalan and D’ocagne’s identities of the GCD sequences.

Keywords: Altered Pell and Pell Lucas numbers, GCD Sequences, Recurrence relations

Değiştirilmiş Pell ve Pell Lucas Dizilerinin Özellikleri

ÖZET: Değiştirilmiş Pell ve Pell Lucas dizileri, Pell ve Pell Lucas sayıları değiştirilerek tanımlanır, bu dizilerin, Pell ve Pell Lucas dizileriyle benzer özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Bu nedenle, değiştirilmiş dizilerin bazı indirgeme özelliklerini incelenir. Ayrıca, değiştirilmiş dizilerin en büyük ortak bölenleri (yani, EBOB) dizileri araştırılır ve EBOB dizilerinin, Pell ve Pell Lucas dizilerinin alt dizileri olduğu görülür. Bu nedenle, GCD dizilerinin Binet formülünü, Cassini, Catalan ve Docagne’nin eşitlikleri elde edilir.

Anahtar Kelimeler: Değiştirilmiş Pell ve Pell Lucas sayıları, EBOB Dizileri, İndirgeme bağıntıları

¹ Fikri KOKEN (**Orcid ID:** 0000-0002-8304-9525), Eregli Kemal Akman Vocational School, Necmettin Erbakan University, 42310 Konya, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Fikri KOKEN, e-mail: kokenfikri@gmail.com, fkoken@erbakan.edu.tr

INTRODUCTION

The Pell $\{P_n\}_{n \geq 0}$ and Pell Lucas $\{Q_n\}_{n \geq 0}$ sequences are established by using same recurrence formulas for the numbers P_n and Q_n such that $P_n = 2P_{n-1} + P_{n-2}$, and $Q_n = 2Q_{n-1} + Q_{n-2}$, $n \geq 2$ with initial conditions $P_0 = 0$, $P_1 = 1$, $Q_0 = 2$ and $Q_1 = 2$. The Pell and Pell Lucas numbers are defined by the Binet formulas

$$P_n = \frac{\phi^n - \varphi^n}{\phi - \varphi} \text{ and } Q_n = \phi^n + \varphi^n, \text{ for } \phi = 1 + \sqrt{2}, \varphi = 1 - \sqrt{2}, n \in \mathbb{N}. \quad (1)$$

The terms with negative subscripts are given by $P_{-n} = (-1)^{n-1} P_n$ and $Q_{-n} = (-1)^n Q_n$, $n \geq 1$ (Horadam,1971). Also, it is known that there is a sequence $\{q_n\}_{n \geq 0}$ holding identities $Q_n = 2q_n$ and $q_n = P_n + P_{n-1}$, the numbers q_n can be defined by using same recurrence formulas with the Pell and Pell Lucas numbers for $q_0 = q_1 = 1$ (Horadam,1994; Koshy,2014). In the literature we can reach, the studies of a lot of researchers give the applications of the Pell and Pell Lucas sequences to polynomials and sequences such as the Pell and Pell Lucas polynomials (Horadam and Mahon,1985,1986), their related sequences (Bicknell,1975), the modified Pell numbers (Horadam,1994), some Gaussian Pell and Pell Lucas Numbers (Halıcı and Oz,2016), the Gaussian Pell polynomials (Halıcı and Öz,2018), the k Pell Quaternions and the k Pell Lucas Quaternions (Gül,2018).

Fibonacci F_n and Lucas L_n sequences, ones of the most important members of integer sequences, are also associated with a lot of polynomials (Koshy,2001) and some sequences.(McDaniel,1991; Chen,2011, Tasyurdu et al.,2016; Karakas,2017; Gül,2018).

In (Dudley and Tucker,1971), the authors mention from the altered Fibonacci numbers defined as $G_n = F_n + (-1)^n$ and $H_n = F_n - (-1)^n$, these numbers, are not relatively prime for the theirs successive terms, their GCD sequences give some subsequences of the Fibonacci and Lucas sequences (Koshy,2001; Chen,2011). But, GCD sequences of the numbers $L_n + (-1)^n$ and $L_n - (-1)^n$ not create important results in a similar way. Thus, different methods are needed for different integer sequences. In (Koken and Arslan,2018), the authors define the altered Pell and Pell Lucas sequences, and also, give gcd properties of these sequences.

The aim of this study is to prove recursive formulas and some identities satisfied by the altered Pell and Pell Lucas sequences. In addition, some GCD sequences of these sequences are established, and obtained basic properties of these GCD sequences such as the Binet formula, Cassini, Catalan and D'ocagne' identities.

MATERIALS AND METHODS

In this study, we use not only the definitions of the altered Pell sequences $\{E_n\}$ and $\{K_n\}$, which are obtained by altering the Pell sequence, are defined by

$$E_n = \begin{cases} P_n + 2, & \text{if } n \text{ is even} \\ P_n - 1, & \text{otherwise} \end{cases}, \text{ and } K_n = \begin{cases} P_n - 2, & \text{if } n \text{ is even} \\ P_n + 1, & \text{otherwise} \end{cases},$$

but also, the altered Pell Lucas sequences $\{E'_n\}$ and $\{K'_n\}$, which are obtained by altering the Pell Lucas sequence, are defined by

$$E'_n = \begin{cases} Q_n + 6, & \text{if } n \text{ is even} \\ Q_n - 2, & \text{otherwise} \end{cases}, \text{ and } K'_n = \begin{cases} Q_n - 6, & \text{if } n \text{ is even} \\ Q_n + 2, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

In addition, the following Lemma 1 and Lemma 2 are used.

Lemma 1. For the altered Pell numbers, the following identities are valid;

$$E_{4k} = P_{2k-1}Q_{2k+1}, E_{4k+1} = P_{2k}Q_{2k+1}, E_{4k+2} = P_{2k+2}Q_{2k}, E_{4k+3} = P_{2k+2}Q_{2k+1},$$

$$K_{4k} = P_{2k+1}Q_{2k-1}, K_{4k+1} = P_{2k+1}Q_{2k}, K_{4k+2} = P_{2k}Q_{2k+2}, K_{4k+3} = P_{2k+1}Q_{2k+2}.$$

Proof From the identities of the Theorem 2 given in (Koken and Arslan, 2018), they are produced. ■

Lemma 2. For the altered Pell Lucas numbers, the following identities exist;

$$E'_{4k} = 8P_{2k-1}P_{2k+1}, E'_{4k+1} = 8P_{2k}P_{2k+1}, E'_{4k+2} = Q_{2k+2}Q_{2k}, E'_{4k+3} = Q_{2k+2}Q_{2k+1},$$

$$K'_{4k} = Q_{2k+1}Q_{2k-1}, K'_{4k+1} = Q_{2k+1}Q_{2k}, K'_{4k+2} = 8P_{2k}P_{2k+2}, K'_{4k+3} = 8P_{2k+1}P_{2k+2}.$$

Proof From the identities of the Lemma 6 given in (Koken and Arslan, 2018), they are produced. ■

RESULTS AND DISCUSSION

As alike it mentioned by authors in (Dudley and Tucker, 1971), the Lucas numbers can be not altered with $\{\pm 1\}$ such as $L_n + (-1)^n$ and $L_n - (-1)^n$, then different methods are needed for different integer sequences. Thus, altered Pell and Pell Lucas sequences are dependent on two integer parameters, and also, their GCD sequences are studied with k consecutive terms. This section is occurred two subsections for the altered Pell and altered Pell Lucas numbers.

Some Identities Of The Altered Pell E_n And K_n Numbers

In this section, some identities involving the recursive sums of the numbers E_n and K_n are obtained by the properties of the Pell and Pell numbers. Also, some results concerning the numbers $P_{n,k}^+ = \gcd(E_n, E_{n+k})$ and $P_{n,k}^- = \gcd(K_n, K_{n+k})$ defined from greatest common divisors (GCD) for the altered Pell numbers, E_n and K_n , are established. The numbers $P_{n,k}^+$ and $P_{n,k}^-$ are called k consecutive GCD numbers of the altered Pell numbers.

Now, several sum relations of consecutive terms of the altered Pell sequences $\{E_n\}$ and $\{K_n\}$ are given;

Theorem 1 Let E_n and K_n be the n^{th} altered Pell numbers, then

$$E_{2k} + E_{2k+1} = \begin{cases} 4P_kP_{k+1}, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 2q_kq_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}, E_{2k+1} + E_{2k+2} = \begin{cases} 2q_{k+1}^2, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4P_{k+1}^2, & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$K_{2k} + K_{2k+1} = \begin{cases} 2q_kq_{k+1}, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4P_kP_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}, K_{2k+1} + K_{2k+2} = \begin{cases} 4P_{k+1}^2, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 2q_{k+1}^2, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

Proof From definition of the number E_n by using the property $P_{2n} = P_nQ_n$ and substituting $m = k + 1$, $n = k$ or $m = k$, $n = k + 1$ in $P_{m+n} = P_mQ_n - (-1)^n P_{m-n}$ for case even or odd n , we have

$$E_{2k} + E_{2k+1} = \begin{cases} P_k(Q_k + Q_{k+1}), & \text{if } k \text{ is odd} \\ Q_k(P_k + P_{k+1}), & \text{otherwise} \end{cases}.$$

By using identities $Q_k + Q_{k+1} = 4P_{k+1}$ and $P_k + P_{k+1} = q_{k+1}$, desired result is obtained. The other results can be produced by using similar identities. ■

Theorem 2 Let E_n and K_n be the n^{th} altered Pell numbers, then

$$2E_{2k+1} + E_{2k} = P_{2k+2}, \quad 2K_{2k+1} + K_{2k} = P_{2k+2}, \\ 2E_{2k+2} + E_{2k+1} = P_{2k+3} + 3, \quad 2K_{2k+2} + K_{2k+1} = P_{2k+3} - 3.$$

Proof From the definitions of the numbers E_n and K_n , by using the recurrence relation of the Pell numbers, all of the desired results are achieved. ■

The consecutive terms of the altered Pell sequences $\{E_n\}$ and $\{K_n\}$ provide several recurrence relations which are similar to the Fibonacci and Pell sequences, in the following forms, respectively:

$$2E_{n+1} + E_n = \begin{cases} E_{n+2} + 4, & \text{if } n \text{ is odd} \\ E_{n+2} - 2, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad 2K_{n+1} + K_n = \begin{cases} K_{n+2} - 4, & \text{if } n \text{ is odd} \\ K_{n+2} + 2, & \text{otherwise} \end{cases}, \\ E_n + 2K_{n+1} = \begin{cases} K_{n+2} - 6, & \text{if } n \text{ is odd} \\ K_{n+2} + 6, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad 2E_{n+1} + K_n = \begin{cases} E_{n+2} + 6, & \text{if } n \text{ is odd} \\ E_{n+2} - 6, & \text{otherwise} \end{cases}. \\ E_n + E_{n+1} = q_{n+1} + 1, \quad K_n + K_{n+1} = q_{n+1} - 1,$$

and also, any sequences represented as a difference combination of the E_n and K_n are;

$$E_{n+1} - E_n = \begin{cases} q_n + q_2, & \text{if } n \text{ is odd} \\ q_n - q_2, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad K_{n+1} - K_n = \begin{cases} q_n - q_2, & \text{if } n \text{ is odd} \\ q_n + q_2, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

Generally, different sum and difference cases of the numbers E_n and K_n are as follows:

$$E_n + K_n = 2P_n, \quad E_n + K_{n+1} = \begin{cases} q_{n+1} + q_2, & \text{if } n \text{ is odd} \\ q_{n+1} - q_2, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad E_{n+1} + K_n = \begin{cases} q_{n+1} - q_2, & \text{if } n \text{ is odd} \\ q_{n+1} + q_2, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

In (Koken and Arslan, 2018), the authors defined two sequences $\{P_{n,k}^+\} = \{\gcd(E_n, E_{n+k})\}$ and $\{P_{n,k}^-\} = \{\gcd(K_n, K_{n+k})\}$, $n \geq 1$, and establish a number of identities according to some subsequences of them. Some terms of the sequences $\{P_{n,1}^+\}_{n \geq 1}$ and $\{P_{n,1}^-\}_{n \geq 1}$ are given in table 1.

Table 1: Terms of the sequences $\{P_{n,1}^+\}$ and $\{P_{n,1}^-\}$, $1 \leq n \leq 12$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$P_{n,1}^+$	4	$2P_2$	2	Q_3	4	$2P_4$	2	Q_5	4	$2P_6$	2	Q_7
$P_{n,1}^-$	2	Q_2	2	$2P_3$	2	Q_4	2	$2P_5$	2	Q_6	2	$2P_7$

It is firstly seen that the numbers $P_{2k,1}^+$ are the number $2P_{k+1}$ for $k=1,3,5,\dots$, and are the numbers Q_{k+1} for $k=2,4,6,\dots$, i.e., the sequence $\{P_{2k,1}^+\}_{k \geq 1}$ is $\{2P_2, Q_3, 2P_4, \dots\}$. Also, the numbers $P_{2k+1,1}^+$ are 2 for $k=1,3,5,\dots$, and are 4 for $k=2,4,6,\dots$. The sequence $\{P_{2k+1,1}^+\}_{k \geq 1}$ is constant-periodic integer sequence alike $\{2,4,2,4,\dots\}$. Secondly, notice that the sequence $\{P_{n,1}^-\}_{n \geq 1} = \{\gcd(K_n, K_{n+1})\}$ is constant for the odd integer number n , i.e. the $P_{n,1}^- = 2$. And also, $P_{2n,1}^- = Q_{n+1}$ for the odd integer number n and $P_{2n,1}^- = 2P_{n+1}$ for the even integer numbers n .

Lemma 3 Let $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$, $n \geq 1$ be the n^{th} 1-consecutive GCD numbers of the altered Pell numbers, then

$$P_{2k,1}^+ = \begin{cases} 2P_{k+1}, & \text{for odd } k \\ Q_{k+1}, & \text{for even } k \end{cases}, P_{2k+1,1}^+ = \begin{cases} 2, & \text{for odd } k \\ 4, & \text{for even } k \end{cases}, P_{2k,1}^- = \begin{cases} 2P_{k+1}, & \text{for even } k \\ Q_{k+1}, & \text{for odd } k \end{cases}, P_{2k-1,1}^- = 2.$$

Proof From the identities of the Theorem 1 and Theorem 4 given in (Koken and Arslan, 2018), they are achieved. ■

Theorem 3 There are two difference identities $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$ as follows

$$P_{2k+2,1}^+ - P_{2k,1}^+ = 2P_{2\lceil \frac{k}{2} \rceil - 1}, \quad P_{2k+2,1}^- - P_{2k,1}^- = 2P_{\lceil \frac{k+4}{2} \rceil + (-1)^k},$$

where $\lceil x \rceil$ is ceiling integer function, gives the least integer less than or equal to x .

Proof By using the definition of the $P_{n,1}^+$ and the identity $q_n = P_n + P_{n-1}$, we write

$$\begin{aligned} P_{2k+2,1}^+ - P_{2k,1}^+ &= \begin{cases} 2(q_{k+2} - P_{k+1}), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2(P_{k+2} - q_{k+1}), & \text{otherwise} \end{cases} \\ &= \begin{cases} 2P_{k+2}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2P_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}. \end{aligned}$$

The desired results are obtained. ■

Theorem 4 For the n^{th} number $P_{n,1}^+$, the Pell type recursive relations are valid:

$$\begin{aligned} 2P_{2k+2,1}^+ - P_{2k,1}^+ &= \begin{cases} 2P_{k+3}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2q_{k+2}, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad P_{2k+2,1}^+ - 2P_{2k,1}^+ = \begin{cases} 2q_{k+1}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ -2P_k, & \text{otherwise} \end{cases} \\ 2P_{2k+2,1}^- - P_{2k,1}^- &= \begin{cases} Q_{k+2}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2P_{k+3}, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad P_{2k+2,1}^- - 2P_{2k,1}^- = \begin{cases} -2P_k, & \text{if } n \text{ is odd} \\ Q_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}. \end{aligned}$$

Proof By using the definition of the $P_{n,1}^+$, and identities $q_n = P_n + P_{n-1}$ and $P_{n-1} + 2P_n = P_{n+1}$, we write

$$2P_{2k+2,1}^+ - P_{2k,1}^+ = \begin{cases} 2(2q_{k+2} - P_{k+1}), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2(2P_{k+2} - q_{k+1}), & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$P_{2k+2,1}^+ - 2P_{2k,1}^+ = \begin{cases} 2(q_{k+2} - 2P_{k+1}), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2(P_{k+2} - 2q_{k+1}), & \text{otherwise} \end{cases} . \quad \blacksquare$$

Corollary 1 The numbers $P_{4k+k_1,1}^+$ and $P_{4k+k_1,1}^-$ are either the Pell and Pell Lucas numbers or constant in the following equations:

$$P_{4k,1}^+ = Q_{2k+1}, P_{4k+1,1}^+ = 4, P_{4k+2,1}^+ = 2P_{2k+2}, P_{4k+3,1}^+ = 2,$$

$$P_{4k,1}^- = 2P_{2k+1}, P_{4k+1,1}^- = 2, P_{4k+2,1}^- = Q_{2k+2}, P_{4k+3,1}^- = 2.$$

Proof From the Lemma 3, when the values of k vary according to odd and even, subscripts of these numbers takes the desired values. \blacksquare

When the values of indices vary according to these numbers in the Corollary 1, we obtain in the following results:

Corollary 2 There exist some relations between the numbers $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$;

$$P_{4k+2,1}^+ - P_{4k,1}^+ = 2P_{2k+1}, P_{4k+2,1}^- - P_{4k,1}^- = 2P_{2k+2}, P_{4k,1}^+ - P_{4k-2,1}^+ = 2P_{2k+1},$$

$$P_{4k,1}^- - P_{4k-2,1}^- = 2P_{2k}, P_{4k+2,1}^+ - P_{4k-2,1}^+ = 4P_{2k+1}, P_{4k+2,1}^- - P_{4k-2,1}^- = 2Q_{2k+1}.$$

$$2P_{4k+2,1}^+ - P_{4k,1}^+ = Q_{2k+2}, 2P_{4k+2,1}^- - P_{4k,1}^- = 2P_{2k+3},$$

$$2P_{4k,1}^+ - P_{4k-2,1}^+ = 2P_{2k+2}, 2P_{4k,1}^- - P_{4k-2,1}^- = Q_{2k+1}.$$

Theorem 5 Some recurrence relation of the number $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$ are

$$P_{4k+4,1}^+ = 4P_{4k+2,1}^+ - P_{4k,1}^+, P_{4k+4,1}^- = 2P_{4k+2,1}^- - P_{4k,1}^-,$$

$$P_{4k+2,1}^+ = 2P_{4k,1}^+ - P_{4k-2,1}^+, P_{4k+2,1}^- = 4P_{4k,1}^- - P_{4k-2,1}^-.$$

Proof By using the definition of the $P_{n,1}^+$, and identities $2P_n - q_{n-1} = q_n$ and $2P_n + q_n = q_{n+1}$, we write

$$4P_{4k+2,1}^+ - P_{4k,1}^+ = 2(4P_{2k+2} - q_{2k+1}) = 2(2P_{2k+2} + q_{2k+2}) = 2q_{2k+3}.$$

And also, we rewrite

$$2P_{4k,1}^+ - P_{4k-2,1}^+ = 2(P_{2k+2} + P_{2k}) = 2Q_{2k+1}.$$

The other results are done in a similar way. \blacksquare

Corollary 3 There exist some relations between the numbers $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$;

$$P_{4k+4,1}^+ - P_{4k,1}^+ = 2Q_{2k+2} = 2P_{4k+2,1}^-, P_{4k+4,1}^- - P_{4k,1}^- = 4P_{2k+2} = 2P_{4k+2,1}^+,$$

$$P_{4k+2,1}^+ - P_{4k-2,1}^+ = 4P_{2k+1} = 2P_{4k,1}^-, P_{4k+2,1}^- - P_{4k-2,1}^- = 2Q_{2k+1} = 2P_{4k,1}^+.$$

Theorem 6 The Binet formulas for the numbers $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$ are

$$P_{4k,1}^+ = \phi^{2k+1} + \varphi^{2k+1}, P_{4k+2,1}^+ = \frac{\phi^{2k+2} - \varphi^{2k+2}}{\sqrt{2}}, P_{4k,1}^- = \frac{\phi^{2k+1} - \varphi^{2k+1}}{\sqrt{2}}, P_{4k+2,1}^- = \phi^{2k+2} + \varphi^{2k+2}.$$

Proof By using identities given in (1), we obtain desired results. ■

For the $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$, some well-known identities such as the Cassini, Catalan and D’ocagne’s identities can be established;

Theorem 7 For the $P_{4k,1}^+$ and $P_{4k,1}^-$, Cassini, Catalan and D’ocagne’s like identities are

$$\begin{aligned} P_{4k+4,1}^+ P_{4k-4,1}^+ - (P_{4k,1}^+)^2 &= -2^5, & P_{4(k+r),1}^+ P_{4(k-r),1}^+ - (P_{4k,1}^+)^2 &= -2^3 P_{2r}^2, \\ P_{4k_1+4,1}^+ P_{4k_2,1}^+ - P_{4k_1,1}^+ P_{4k_2+4,1}^+ &= 2^2 P_{2(k_2-k_1)}, & P_{4k+4,1}^- P_{4k-4,1}^- - (P_{4k,1}^-)^2 &= 2^4, \\ P_{4(k+r),1}^- P_{4(k-r),1}^- - (P_{4k,1}^-)^2 &= 2^2 P_{2r}^2, & P_{4k_1+4,1}^- P_{4k_2,1}^- - P_{4k_1,1}^- P_{4k_2+4,1}^- &= 2^3 P_{2(k_1-k_2)}. \end{aligned}$$

Theorem 8 Let $P_{n,2}^+$ and $P_{n,2}^-$, $n \geq 1$ be the n^{th} 2-consecutive GCD numbers of the altered Pell numbers, then

$$P_{4k+1,2}^+ = 2Q_{2k+1}, P_{4k+3,2}^+ = 2P_{2k+2}, P_{4k+1,2}^- = 6P_{2k+1}, P_{4k+3,2}^- = Q_{2k+2}.$$

Proof By using the Lemma 1 and the GCD properties of the Pell and Pell Lucas numbers, we obtain the desired results. ■

Lemma 4 Let $P_{n,3}^+$ and $P_{n,3}^-$, $n \geq 1$ be the n^{th} 3-consecutive GCD numbers of the altered Pell numbers, then

$$P_{4k,3}^+ = \begin{cases} 5Q_{2k+1}, & k \equiv 2 \pmod{3} \\ Q_{2k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}, P_{4k+2,3}^- = \begin{cases} 5Q_{2k+2}, & k \equiv 0 \pmod{3} \\ Q_{2k+2}, & \text{otherwise} \end{cases}, P_{4k+2,3}^+ = 2P_{2k+2}, P_{4k,3}^- = 2P_{2k+1}.$$

Proof From Theorem 6 given in (Koken and Arslan, 2018), they are achieved. ■

The $\{P_{4k+k_1,r}^+\} = \{(E_{4k+k_1}, E_{4k+k_1+r})\}$ and $\{P_{4k+k_1,r}^-\} = \{(K_{4k+k_1}, K_{4k+k_1+r})\}$ $r \geq 1, k_1 = 0, 1, 2, 3$ are trivial constant for some integer r , for example $\{P_{4k,2}^+\} = 2$ and $\{P_{4k+2,2}^-\} = 2$, and also a number of different r-consecutive GCD numbers of the altered Pell sequences can be produced. In addition, for sequences given in Theorem 8 and Lemma 4, a number of identities can be given similar to identities of the $P_{n,1}^+$ and $P_{n,1}^-$. For instance; Binet formulas of some number are

$$P_{4k+1,2}^+ = 2(\phi^{2k+1} + \varphi^{2k+1}), P_{4k+1,2}^- = \frac{3(\phi^{2k+1} - \varphi^{2k+1})}{\sqrt{2}}, P_{4k+2,3}^+ = \frac{\phi^{2k+2} - \varphi^{2k+2}}{\sqrt{2}}, P_{4k,3}^- = \frac{\phi^{2k+1} - \varphi^{2k+1}}{\sqrt{2}}.$$

Some Properties Of The Altered Pell Lucas Numbers E'_n And K'_n

In this section, by using the properties satisfied by the Pell and Pell numbers, we obtain some identities involving recurrences sums of the numbers E'_n and K'_n . Also, some results concerning the numbers $Q_{n,k}^+ = \gcd(E'_n, E'_{n+k})$ and $Q_{n,k}^- = \gcd(K'_n, K'_{n+k})$ defined from the greatest common divisors for the altered Pell Lucas sequences, $\{E'_n\}$ and $\{K'_n\}$, are established. Now, some sum relations of consecutive terms of the altered Pell Lucas sequences $\{E'_n\}_{n \geq 1}$ and $\{K'_n\}_{n \geq 1}$ are given;

Theorem 9 Let E'_n and K'_n be the n^{th} altered Pell Lucas numbers, then

$$E'_{2k} + E'_{2k+1} = \begin{cases} 4P_k Q_{k+1}, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4P_{k+1} Q_k, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad E'_{2k+1} + E'_{2k+2} = \begin{cases} 4(Q_k P_{k+2} + q_2), & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4(Q_k P_{k+2} - q_1), & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$K'_{2k} + K'_{2k+1} = \begin{cases} 4P_{k+1} Q_k, & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4P_k Q_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad K'_{2k+1} + K'_{2k+2} = \begin{cases} 4(Q_k P_{k+2} + q_1), & \text{if } k \text{ is odd} \\ 4(Q_k P_{k+2} - q_2), & \text{otherwise} \end{cases}.$$

Proof From the definitions of the numbers E'_n and K'_n , by using the properties $P_k + P_{k+1} = q_{k+1}$, $P_{2k} = P_k Q_k$, $Q_k + Q_{k+1} = 4P_{k+1}$ and $Q_{m+n} = Q_m Q_n - (-1)^n Q_{m-n}$ for case even or odd n , we have all desired results. ■

Theorem 10 Let E'_n and K'_n be the n^{th} altered Pell Lucas numbers, then

$$3E'_{2k+1} + E'_{2k} = 4P_{2k+2}, \quad 3K'_{2k+1} + K'_{2k} = 4P_{2k+2},$$

$$2E'_{2k+2} + E'_{2k+1} = Q_{2k+3} + 10, \quad 2K'_{2k+2} + K'_{2k+1} = Q_{2k+3} - 10.$$

Proof From the definitions of the numbers E'_n and K'_n , by using the recurrence relation of the Pell Lucas numbers and the property $Q_k + Q_{k+1} = 4P_{k+1}$, we achieve all results. ■

The terms of the altered Pell Lucas sequences $\{E'_n\}$ and $\{K'_n\}$ satisfy several recurrence relations which are similar to equations given for the Lucas and Pell Lucas numbers. The Pell Lucas type recurrence relations are valid:

$$2E'_{n+1} + E'_n = \begin{cases} E'_{n+2} + 12, & \text{if } n \text{ is odd} \\ E'_{n+2} + 4, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad 2K'_{n+1} + K'_n = \begin{cases} K'_{n+2} - 12, & \text{if } n \text{ is odd} \\ K'_{n+2} - 4, & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$E'_n + 2K'_{n+1} = \begin{cases} K'_{n+2} - 16, & \text{if } n \text{ is odd} \\ K'_{n+2} + 16, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad 2E'_{n+1} + K'_n = \begin{cases} E'_{n+2} + 16, & \text{if } n \text{ is odd} \\ E'_{n+2} - 16, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

The Lucas type relations are $E'_n + E'_{n+1} = 4(P_{n+1} + 1)$ and $K'_n + K'_{n+1} = 4(P_{n+1} - 1)$. And also, the linear differences of these numbers are

$$E'_{n+1} - E'_n = \begin{cases} 4(P_n + 2), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 4(P_n - 2), & \text{otherwise} \end{cases}, \quad K'_{n+1} - K'_n = \begin{cases} 4(P_n - 2), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 4(P_n + 2), & \text{otherwise} \end{cases}.$$

The following relationships are valid between the numbers E'_n and K'_n :

$$E'_n + K'_n = 2Q_n, E'_n + K'_{n+1} = \begin{cases} 4(P_{n+1} - 2), & \text{if } n \text{ is odd} \\ 4(P_{n+1} + 2), & \text{otherwise} \end{cases}, E'_{n+1} + K'_n = \begin{cases} 4(P_{n+1} + 2)_2, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 4(P_{n+1} - 2), & \text{otherwise} \end{cases}.$$

In (Koken and Arslan, 2018), the authors give the $Q_{n,k}^+ = \gcd(E'_n, E'_{n+k})$ and $Q_{n,k}^- = \gcd(K'_n, K'_{n+k})$ numbers defined from greatest common divisors for the altered Pell Lucas numbers, a few terms of these sequences are given in table 2.

Table 2: The terms of the sequences $\{E'_n\}$ and $\{K'_n\}$, $1 \leq n \leq 12$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Q_{n,1}^+$	12	$2Q_2$	4	$8P_3$	4	$2Q_4$	4	$8P_5$	12	$2Q_6$	4	$8P_7$
$Q_{n,1}^-$	4	$8P_2$	4	$2Q_3$	12	$8P_4$	4	$2Q_5$	4	$8P_6$	4	$2Q_7$

Lemma 5 If $Q_{n,1}^+$, $n \geq 1$ is the n^{th} term of the 1-consecutive GCD sequences of the altered Pell Lucas sequences, then

$$Q_{2k,1}^+ = \begin{cases} 2Q_{k+1}, & \text{for odd } k \\ 8P_{k+1}, & \text{for even } k \end{cases}, Q_{2k-1,1}^+ = \begin{cases} 12, & \text{if } k \equiv 1 \pmod{4} \\ 4, & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$Q_{4k,1}^+ = 8P_{2k+1}, Q_{4k+1,1}^+ = \begin{cases} 12, & \text{if } k \equiv 0, 2 \pmod{4} \\ 4, & \text{otherwise} \end{cases}, Q_{4k+2,1}^+ = 2Q_{2k+2}, Q_{4k-1,1}^+ = 4.$$

Proof All results are seen from identities of the Theorem 7 and Theorem 8 given in (Koken and Arslan, 2018). ■

Lemma 6 If $Q_{n,1}^-$, $n \geq 1$ is the n^{th} terms of the 1-consecutive GCD sequences the altered Pell Lucas sequences, then

$$Q_{2k,1}^- = \begin{cases} 8P_{k+1}, & \text{for odd } k \\ 2Q_{k+1}, & \text{for even } k \end{cases}, Q_{2k-1,1}^- = \begin{cases} 12, & \text{if } k \equiv 3 \pmod{4} \\ 4, & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$Q_{4k,1}^- = 2Q_{2k+1}, Q_{4k+1,1}^- = \begin{cases} 12, & \text{if } k \equiv 1, 3 \pmod{4} \\ 4, & \text{otherwise} \end{cases}, Q_{4k+2,1}^- = 8P_{2k+2}, Q_{4k-1,1}^- = 4.$$

Proof All results are seen by using the identities of Theorem 9 and Theorem 10 given in (Koken and Arslan, 2018). ■

Theorem 11 For the $Q_{n,1}^+$ and $Q_{n,1}^-$, the Pell Lucas type recursive relations are valid:

$$2Q_{2k+2,1}^+ - Q_{2k,1}^+ = \begin{cases} 4q_{k+3}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 8P_{k+2}, & \text{otherwise} \end{cases}, Q_{2k+2,1}^+ - 2Q_{2k,1}^+ = \begin{cases} 8P_{k+1}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ -2Q_k, & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$2Q_{2k+2,1}^- - Q_{2k,1}^- = \begin{cases} 8P_{k+2}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 2Q_{k+3}, & \text{otherwise} \end{cases}, Q_{2k+2,1}^- - 2Q_{2k,1}^- = \begin{cases} -4q_k, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 8P_{k+1}, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

Proof By using the definitions of the $Q_{n,1}^+$ and $Q_{n,1}^-$, the identities $q_{n+1} + q_{n-1} = 4P_n$ and $P_{n-1} + P_n = q_n$, we obtain all results. ■

Corollary 4 When the values of indices vary according to numbers in Lemma 5 and Lemma 6, we can rewrite

$$Q_{4k+2,1}^+ - Q_{4k,1}^+ = 2Q_{2k+1}, \quad Q_{4k+2,1}^- - Q_{4k,1}^- = 2Q_{2k+2}, \quad Q_{4k,1}^+ - Q_{4k-2,1}^+ = 2Q_{2k+1}, \quad Q_{4k,1}^- - Q_{4k-2,1}^- = 2Q_{2k},$$

$$Q_{4k+2,1}^+ - Q_{4k-2,1}^+ = 4Q_{2k+1}, \quad Q_{4k+2,1}^- - Q_{4k-2,1}^- = 16P_{2k+1}.$$

And also, we have

$$2Q_{4k+2,1}^+ - Q_{4k,1}^+ = 8P_{2k+2}, \quad 2Q_{4k+2,1}^- - Q_{4k,1}^- = 2Q_{2k+3},$$

$$2Q_{4k,1}^+ - Q_{4k-2,1}^+ = 2Q_{2k+2}, \quad 2Q_{4k,1}^- - Q_{4k-2,1}^- = 8P_{2k+1}.$$

Theorem 12 Some recurrence relation of the $Q_{n,1}^+$ and $Q_{n,1}^-$ are

$$Q_{4k+4,1}^+ = 4Q_{4k+2,1}^+ - Q_{4k,1}^+, \quad Q_{4k+4,1}^- = 2Q_{4k+2,1}^- - Q_{4k,1}^-,$$

$$Q_{4k+2,1}^+ = 2Q_{4k,1}^+ - Q_{4k-2,1}^+, \quad Q_{4k+2,1}^- = 4Q_{4k,1}^- - Q_{4k-2,1}^-.$$

Proof By using values of these numbers in Lemma 5, Lemma 6, and the identities $q_{n+1} + q_{n-1} = 4P_n$, $P_{n-1} + P_{n+1} = 2q_n$, the recurrence relations are obtained. ■

Corollary 5 There exist some relations between the $Q_{n,1}^+$ and $Q_{n,1}^-$ numbers;

$$Q_{4k+4,1}^+ - Q_{4k,1}^+ = 16P_{2k+2} = 2Q_{4k+2,1}^-, \quad Q_{4k+4,1}^- - Q_{4k,1}^- = 4Q_{2k+2} = 2Q_{4k+2,1}^+,$$

$$Q_{4k+2,1}^+ - Q_{4k-2,1}^+ = 4Q_{2k+1} = 2Q_{4k,1}^-, \quad Q_{4k+2,1}^- - Q_{4k-2,1}^- = 16P_{2k+1} = 2Q_{4k,1}^+.$$

Theorem 13 The Binet formulas for the $Q_{n,1}^+$ and $Q_{n,1}^-$ are

$$Q_{4k,1}^+ = 2\sqrt{2}(\phi^{2k+1} - \varphi^{2k+1}), \quad Q_{4k+2,1}^+ = 2(\phi^{2k+2} + \varphi^{2k+2}),$$

$$P_{4k,1}^- = 2(\phi^{2k+1} + \varphi^{2k+1}), \quad P_{4k+2,1}^- = 2\sqrt{2}(\phi^{2k+2} - \varphi^{2k+2}).$$

Proof All results are obtained by using the identities given in (1). ■

Theorem 14 For Cassini, Catalan and D’ocagne’s like identities of the $Q_{4k,1}^+$ and $Q_{4k,1}^-$, identities in the following are valid;

$$Q_{4k+4,1}^+ Q_{4k-4,1}^+ - (Q_{4k,1}^+)^2 = 4^4, \quad Q_{4(k+r),1}^+ Q_{4(k-r),1}^+ - (Q_{4k,1}^+)^2 = 4^3 P_{2r}^2,$$

$$Q_{4k_1+4,1}^+ Q_{4k_2,1}^+ - Q_{4k_1,1}^+ Q_{4k_2+4,1}^+ = 2P_{2(k_1-k_2)}, \quad Q_{4k+4,1}^- Q_{4k-4,1}^- - (Q_{4k,1}^-)^2 = -2^7,$$

$$Q_{4(k+r),1}^- Q_{4(k-r),1}^- - (Q_{4k,1}^-)^2 = -2^5 P_{2r}^2, \quad Q_{4k_1+4,1}^- Q_{4k_2,1}^- - Q_{4k_1,1}^- Q_{4k_2+4,1}^- = -2^6 P_{2(k_2-k_1)}.$$

Corollary 6 The $\{Q_{n,2}^+\}$, $\{Q_{n,2}^-\}$, $\{P_{n,3}^+\}$ and $\{P_{n,3}^-\}$ are constant sequences.

CONCLUSION

We examined the altered Pell and Pell Lucas numbers, which are by altering according to two integer parameters of the Pell and Pell Lucas numbers, and obtained the Binet formula, the Cassini, Catalan and D'ocagne's like identities of them. Our results enable us to get outcome in a short time with many interesting problems involving these sequences.

REFERENCES

- Bicknell N, 1975. A primer on the Pell sequence and related sequence, *Fibonacci Quart.* 13(4), 345–349.
- Chen KW, 2011. Greatest common divisors in shifted Fibonacci sequences. *J. Integer. Seq.* 14, 11. 4–7.
- Dudley U, Tucker B, 1971. Greatest common divisors in altered Fibonacci sequences. *Fibonacci Quarterly*, 9: 89–91.
- Gül K, 2018. On the k Pell Quaternions and the k Pell Lucas Quaternions. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 8(1): 23–35.
- Halıcı S, Oz S, 2016. On Some Gaussian Pell And Pell Lucas Numbers. *Ordu University Journal of Science and Technology*, 6(1): 8–18.
- Halıcı S, Oz S, 2018. *On Gaussian Pell Polynomials and Their Some Properties*. *Palestine Journal of Mathematics* 7(1), 251–256.
- Horadam AF, 1971. Pell identities, *Fibonacci Quart.* 9(3), 245–263.
- Horadam AF, Mahon JM, 1985. Pell and Pell-Lucas Polynomials, *Fibonacci Quart.* 23(1), 7–20.
- Horadam AF, 1994. Applications of Modified Pell Numbers to Representations. *Ulam Quart.*, 3, 34–53.
- Karakas M, Karatas A.M, 2017. New Banach sequence spaces that is defined by the aid of Lucas numbers. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(4): 103–111.
- Koken F, Arslan, S, 2018. GCD Properties of the Altered Pell And Pell Lucas Numbers. *IOSR Journal of Mathematics*, 14(5): 82–89.
- Koshy T, 2001. *Fibonacci and Lucas Numbers with Applications*. A Wiley-Interscience Publication, Newyork, 672 p.
- Koshy T 2014. *Pell and Pell Lucas Numbers with Applications*. Springer, Berlin, 444 p.
- Mahon JM, Horadam AF, 1986. Matrix and Other Summation Techniques for Pell Polynomials. *Fibonacci Quart.* 24(4), 290–308.
- McDaniel WL, 1991. The G.C.D. in Lucas sequences and Lehmer number sequences, *Fibonacci Quart.* 29, 24–29.
- Tasyurdu Y, Cobanoğlu N, Dilmen Z, 2016. On the a New Family of k -Fibonacci Numbers. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 9(1): 95–101.

Studies of Anticancer Activity of Beta-carotene, Alpha-tocopherol and Ascorbic acid in SH-SY5Y Neuroblastoma Cells

Ekrem DARENDELİOĞLU^{1*}

ABSTRACT: Neuroblastoma (NB; SH-SY5Y cells) is important characteristic of the most widespread cancer in children after leukaemia and brain cancer. Discovery of new treatment approaches are required for NB disease. Epidemiological studies have demonstrated that different types of antioxidants are associated with decreased cancer and neurodegenerative diseases. Fruits and vegetables have a plenty source of Beta-carotene (BC), Alpha-tocopherol (vit E) and Ascorbic acid (vit C) that have potent free radicals scavenging actions and inhibitory properties to biochemical oxidation. BC, vit E and vit C increase the intracellular reactive oxygen species (ROS) generation and encourages cell apoptosis. It was found that these antioxidants resulted in an increase in the malondialdehyde (MDA) (marker of lipid peroxidation; LPO) and ROS levels at high concentration suggesting it behaves as a prooxidant in this study. The outcomes obviously indicated that studies of SH-SY5Y with dose-dependent BC, vit E and vit C results in oxidative damage through an increase in ROS and LPO generation and the expression of apoptotic marker caspase-3. These consequences find out additional evidences that these antioxidants could be involved in the process of apoptosis for new therapy in NB cells.

Keywords: Beta-carotene, alpha-tocopherol, ascorbic acid, apoptosis, SH-SY5Y

SH-SY5Y Nöroblastom Hücrelerinde Beta-karoten, Alfa-tokoferol ve Askorbik asidin Antikanser Etkilerinin Araştırılması

ÖZET: Nöroblastom (NB; SH-SY5Y hücreleri), lösemi ve beyin kanserinden sonra özellikle çocuklarda en yaygın görülen kanser türü olduğu için çalışılması tercih edilmiştir. NB için yeni tedavi yaklaşımları gerekmektedir. Bazı ülkelerde yapılan epidemiyolojik çalışmalar, farklı tipte antioksidanların kanser ve nörodejeneratif hastalıkların azalması ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Meyve ve sebzeler, biyokimyasal oksidasyonu engelleyici etkileri ve serbest radikalleri yakalama özellikleri olan bol miktarda Beta-karoten (BC), Alfa-tokoferol (vit E) ve Askorbik asit (vit C) içermektedir. BC, vit E ve vit C hücre içi ROS oluşumunu arttırarak apoptozu teşvik edebilmektedir. Bazı çalışmalarda belirtildiği üzere bu antioksidanların yüksek konsantrasyonlarda, LPO ve ROS oluşumunda bir artışa yol açtığı ve prooksidan olarak davrandığı gösterilmektedir. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen veriler, BC, vit E ve vit C'nin SH-SY5Y NB hücreleri üzerindeki etkisi doza bağımlı olarak ROS ve LPO üretiminde bir artışa sebep olarak oksidatif hasara ve devamında apoptotik kaspaz-3 proteini ekspresyonunda artışa neden olduğunu açıkça göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmada etkisi araştırılan antioksidanların NB hücreleri için apoptoz sürecinde yeni tedavi yaklaşımları açısından değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Beta-karoten, alfa-tokoferol, askorbik asit, apoptoz, SH-SY5Y

¹ Ekrem DARENDELİOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-0630-4086), Bingöl University, Faculty of Arts and Sciences, Molecular Biology and Genetic, Bingöl-Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ekrem DARENDELİOĞLU, e-mail: edarendelioglu@bingol.edu.tr

INTRODUCTION

Neuroblastoma (NB) is the paediatric tumour of the central nervous system (CNS) that originates from the neural tissues. (Maris, 2010; Ricciardi et al., 2017). NB is prevalently found in infants and children, after leukaemia and brain cancer. It is also used in neuroprotection research to develop new approaches for the therapy and prevention of CNS diseases (Agholme et al., 2010; Koriyama et al., 2015). NB is reported to be a biological and clinical disease; therefore, medicinal strategies to NB rely on the level of the disorders, age and biological causes (Maris et al., 2007; Jiang et al., 2011). In view of the aforementioned reasons, research on investigating efficient and novel class biochemical compounds and leads are needed along with new treatment approaches for NB.

Epidemiological studies revealed that Mediterranean district has remarkably decreased death rate (Grosso et al., 2013). The Mediterranean diet (MD) is shown to be linked with reduced case of some diseases related to cardiovascular system, cancer and neurodegenerative disorders. The protective effect was credited to antioxidant and biologically active compound content of vegetables and fruits (Renaud et al., 1995). MD contains high intake of many of vegetables and their products with high beta-carotene (BC), alpha-tocopherol (vit E) and ascorbic acid (vit C) content that have potent free radicals scavenging activities (Byers and Perry, 1992). The role of antioxidant molecules and enzymes is to tune of the amount of reactive oxygen species that are required in the redox regulation of the cell cycle and of apoptosis (Kahl et al., 2004; Bayindir et al., 2018; Temel et al., 2018).

BC is vitamin A precursor which is found in fruits and vegetables (Lin et al., 2009). Preceding *in vivo* and *in vitro* studies revealed effective role of BC in decreasing the occurrence rate of epithelial cell cancers that is responsible

for more than 90% of all cancer deaths (Pastorino et al., 1987). High dietary consumption of fruits and vegetables rich in BC has been reported to be linked with decreased risk of cancer at variety of organ sites, particularly in the lung (Ziegler, 1989; Van Poppel and Goldbohm, 1995). BC has also shown to control cell viability and apoptosis in numerous cancer cell lines that contain lung, melanoma, colon and leukemia cancer cells lines (Bogenmann, 1996; Hazuka et al., 1990; Palozza et al., 2002; Palozza et al., 2003). In addition to these, role of BC in reducing the incidence of lung metastasis by B16F-10 melanoma cells has also been reported (Pradeep and Kuttan, 2003).

Vit E is a lipid-soluble vitamin found in various nutrients and has many physiologic functions (Bjomeboe et al., 1990). Vit E may prevent against cancer by several mechanisms (Knekt et al., 1991). Similar to Vit C, Vit E is reported to inhibit the formation of N-nitroso compounds. Vit E also prevents reduction against selenium (Horvath and Ip, 1983) and prevents poly-unsaturated fatty acids in lipid membranes from oxidative injury (Horrobin, 1991). Vit E has been reported as key lipid-soluble radical scavenging antioxidant in cell membranes (Burton et al., 1983; Pryor, 1991; Kolankaya et al., 2002).

Vit C is the commonly found water soluble anti-oxidant compound in mammals (Frei et al., 1989). The role of Vit C as a nutrient in preventing cancer was reported by numerous mechanisms (Henson et al., 1991). In addition, it was shown to involve in the production of collagen and in inhibiting the reaction of N-nitroso compound formation. Beneficial effects of vit C and the carotenoids on immune system were studied demonstrating their role in decreasing cancer risk by inducing tumour surveillance by the immune system (Bendich, 1989; Henson et al., 1991; Ringer et al., 1991).

The focus of this study was to investigate the anti-cancer effect of BC, vit C and vit E on SH-SY5Y neuroblastoma cells *in vitro* and reveal the anti-cancer mechanism of the antioxidants. This was achieved by cell viability test, ROS and LPO assays, immunohistochemical staining and propidium iodide experiments.

MATERIALS AND METHODS

Cell Culture

Human neuroblastoma cells SH-SY5Y (ATCC® CRL-2266™) were cultured in complete medium (DMEM) that include 10% fetal bovine serum, 1% antibiotics mixture of penicilin and streptomycin. SH-SY5Y at passage 4-8 were preferred in the research. The SH-SY5Y was cultured in humidified incubator with 5% CO₂ and controlled every other day. SH-SY5Y were controlled for contamination using commercially available mycoplasma kit.

Experimental Grouping

Human SH-SY5Y cells were grouped into four sets. In the first set (control group), the cells were cultured in the presence of DMEM without anti-oxidants. In BC group, cells were cultured in the presence of BC (60 µg/ml) in DMEM for 24h. In third group, cells were cultured in the presence of vit E (60 µg/ml) in DMEM for 24h. In vit C group, cells were cultured in the presence of vit C (60 µg/ml) in DMEM for 24h.

Cell Viability Assay

Water Soluble Tetrazolium-1 (WST-1) assay kit was used to investigate the effects of BC, vit E and vit C on SH-SY5Y human neuroblastoma cells. Experiments were carried out according to the procedure provided by the supplier. Initially the cells were seeded in 96-well plate. Subsequent to that, SH-SY5Y was cultured with different doses of BC, vit E and vit C between 15, 30 and 60 µg/ml. After that, 5 µl of WST-1 component was added into each well. Following that, the reaction mixture was

cultured for 4h and the absorbance of each well was measured at 450 nm (reference: 630 nm) by SpectraMax Plus 384 Microplate Reader.

Intracellular ROS Detection

The amount of ROS generated by BC, vit E and vit C was measured by 2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate (DCFH-DA). The SH-SY5Y was cultured as explained in experimental grouping. Approximately, 10⁶ cells were cultured with 2 µM DCFH-DA at 37° C for 1h. Fluorescence intensities were measured by spectrofluorometer using excitation and emission wavelengths of 485 nm and 525 nm respectively.

Lipid Peroxidation Assay

The SH-SY5Y was cultured as explained in experimental grouping. Following that, LPO assay was carried out as described: SH-SY5Y was cultured and centrifuged at 2500 rpm. After that, the cells were mixed with 70% w/v trichloroacetic acid and 1 mL of thiobarbituric acid (0.8% w/v). Later, the mixture was incubated at 95 °C for 30 min. Following incubating in ice for 5 min, the mixture was centrifuged at 15000 rpm for 10 min. The absorbance was measured at 532 nm in 96-well plate by SpectraMax Plus 384 Microplate Reader. Malondialdehyde (MDA) bis was used for standard graph preparation. The levels of MDA for each sample were calculated and expressed as µM (Smith et al., 1982).

Propidium Iodide Staining for Apoptosis

Cells were cultured and harvested in 96-well plate. Later, cells were cultured as described in experimental grouping. Then, cells were washed with PBS twice. Propidium iodide was added to each well and cells were imaged by inverted microscope with fluorescence attachment (Olympus, JAPAN).

Evaluation of Apoptosis Using Immunohistochemical Method

Cells were cultured and harvested as explained in experimental grouping. Immunohistochemical method was performed according to the procedures supplied by UltraVision LP Large Volume Detection System HRP Polymer kit, hydrogen peroxide block and DAP substrate kit (Thermo Scientific, USA) and mouse monoclonal caspase-3 p11 antibody (diluted at 1:500; Santa Cruz Biotechnology, USA).

Statistical Analysis

All of the experiments carried out during the research were repeated three times. The results were statistically analysed by GraphPad Prism 5.0 and were assessed by one-way ANOVA Newman-Keuls *Post-Hoc* Test; $p < 0.05$ was considered as significant.

RESULTS AND DISCUSSION

Cell Viability

The effects of three different antioxidants in SH-SY5Y human neuroblastoma cells were investigated by cytotoxicity assay. The viability of BC, vit E and vit C on SH-SY5Y cell line was studied by WST-1 assay. The results of representative experiments are shown (Figure 1). In general, all antioxidants tested within this study decreased cell viability at concentrations of 60 $\mu\text{g/ml}$ when compared to control cells. As demonstrated in figure 1, high antioxidants levels significantly decreased the viability of SH-SY5Y ($p < 0.01$). These observations indicate that BC, vit E and vit C are effective for killing the cancer cells.

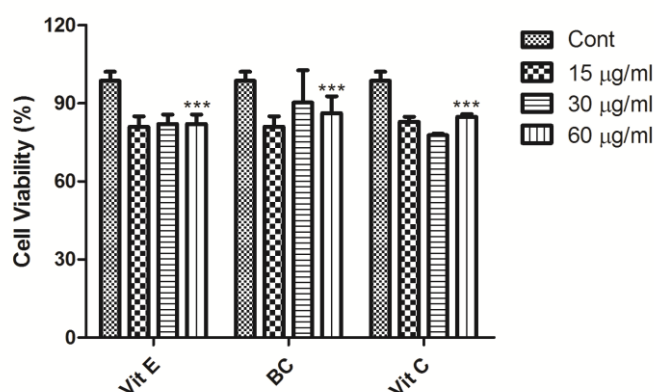


Figure 1. The effect of BC, vit E, vit C on SH-SY5Y cell line. Cell viability (%) was investigated by WST-1 assay. The data were expressed by mean \pm SEM ($n \geq 3$). *** $p < 0.01$ Cont vs all antioxidants

Intracellular ROS and LPO Analysis

To determine whether these antioxidants could effect ROS production, a well-known ROS assay was preferred. The results demonstrated that as indicated in figure 2A, ROS production increased in comparison with non-treated neuroblastoma cancer cells ($p < 0.05$). The most abundant lipid peroxide is malondialdehyde (MDA). LPO assay was used to evaluate oxidative stress through calculating the amount

of MDA. The results demonstrated a dose dependent increase in MDA generation. As given in figure 2B, the data suggested significant differences ($p < 0.01$) in MDA generation at 60 $\mu\text{g/ml}$ compared to the control. Overall, BC, vit E and vit C increased amount of ROS and LPO and this could result in an increase in oxidative stress and apoptosis in dose dependent manner in neuroblastoma cells.

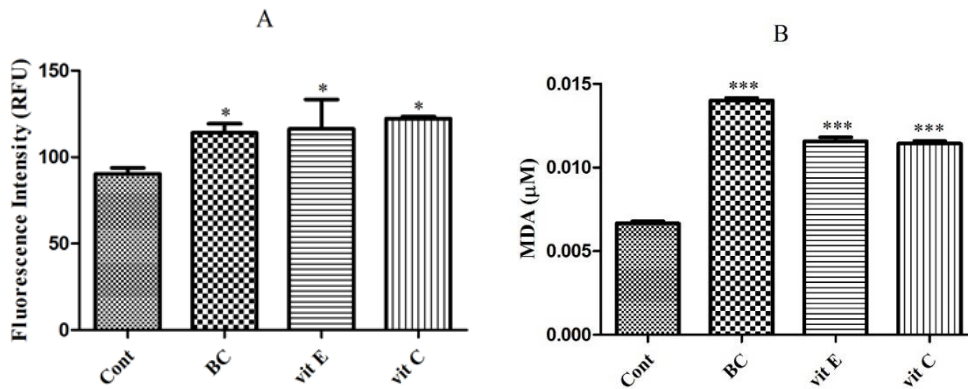


Figure 2. The effect of BC, vit E, vit C on ROS (A) generation and LPO levels (B) in SH-SY5Y cell line. Cells were exposed to antioxidants. Data were presented by mean \pm SEM (n = 3)

Apoptotic Staining

Apoptotic staining of cellular nuclei was carried out by propidium iodide as a cell death marker. The apoptotic cells are characterized by the typical nuclear modifications. In apoptotic stages, the nuclei of the cells was shrunk. Apoptotic cells are less coloured as well as shown in (Figure 3).

Caspase 3 Staining

To further confirm that the cell death was resulted from the induction of the apoptotic

cascade, cas-3 staining was performed for the active form of cas-3. The results indicate the presence of cas-3 positive represented by black dots shown by arrows. This further demonstrates that the effect of these antioxidants is through apoptotic pathway. The expression levels of cas-3 were also upregulated by BC, vit E and vit C. These results provide further evidence that these antioxidants could play an apoptotic role in cancer cells.

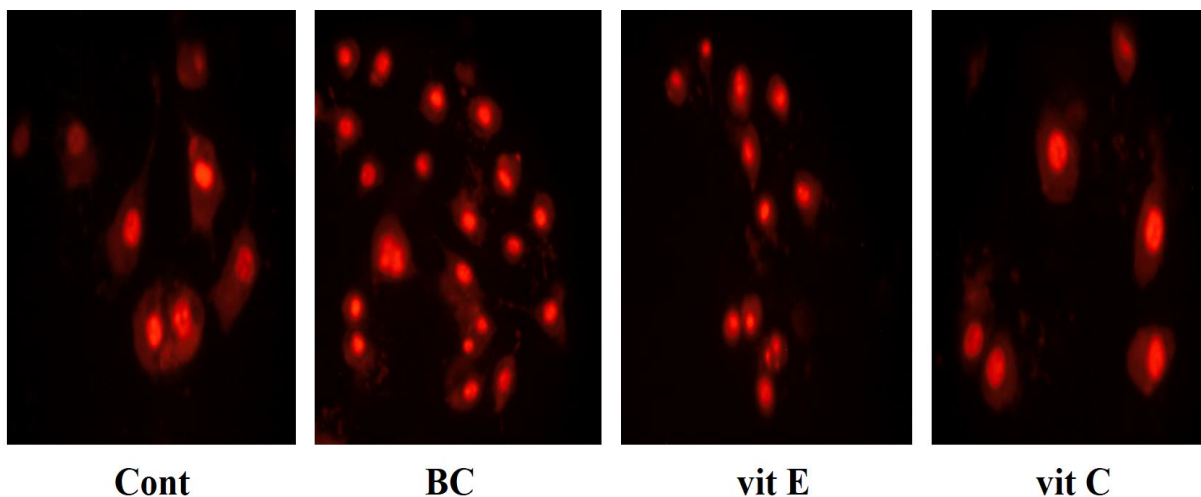


Figure 3. The effect of BC, vit E, vit C (60 μ g/ml) compared to the control (0 μ g/ml) on apoptosis evidenced by propidium staining

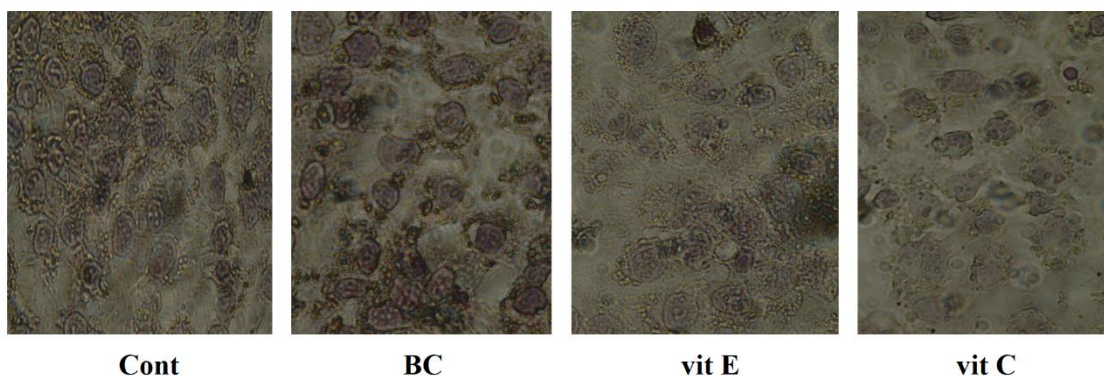


Figure 4. The effect BC, vit E, vit C compared to the control on apoptosis related active cas-3 in SH-SY5Y

Neuroblastoma is important characteristic of the most widespread cancer in children (Maris, 2010; Agholme et al., 2010; Koriyama et al., 2015; Ricciardi et al., 2017). Studies on determination of efficient and novel class compounds along with development of new therapy approaches are required for the treatment of the neuroblastoma cancer. Association of different types of antioxidant molecules and enzymes with reduced incidence of cancer and neurodegenerative disorders are reported in various studies (Byers and Perry, 1992; Bayindir et al., 2018; Temel et al., 2018).

BC is shown to be linked with a decreased risk several cancers including lung, colon and leukaemia cancers controlling cell viability and apoptosis (Palozza et al., 2002; Middha et al., 2018; Khurana et al., 2018; Kavalappa et al., 2019). In a study carried out by Cui and his friends it was reported that BC can behave as either antioxidant or prooxidant, reliant on the redox potential of the organ or tissue in which it acts (Cui et al., 2007). A series of research show the role of BC on controlling intracellular redox status and its effect on apoptotic pathways. The carotenoids are shown to act as antioxidants at low concentrations reducing amount of free radical produced while, act as prooxidant at relatively high concentrations (Cui et al., 2007). In a study carried out by Cui et al., (2007), it was reported that BC increases the ROS level which has key role in the cell proliferation regulation

and apoptosis. One of the aims of this research was investigating the effect of BC on ROS generation and apoptosis in NB cells. The results demonstrated that BC resulted in an alteration in the LPO and ROS levels at high concentration suggesting it acts as a prooxidant in this study.

The role of vit C in protecting and suppression of carcinogenic compounds has been well studied (Mazerand and Cock, 2019). In addition to this effect, cancer preventing effect of the vit C that is independent of this mechanism was also reported. The studies demonstrated that vit C has the capability to reduce the rate of tumour development in mouse skin cancer models (Shamberger, 1972). As stated in Sinnberg (2014), high-dose vit C destroys cancer cells both *in vitro* and *in vivo*. This cytotoxic effect is resulted by the extra-cellular generation of ROS leading to making high dose vit C a prooxidative anticancer agent. In this research the results supported this information as high concentrations of vit C increased ROS and LPO levels.

Vit E is reported to inhibit formation of carcinogenic molecules in the stomach sharing the same properties as Vit C (Abraham et al., 2018). Pham-Huy et al., (2008) reported that antioxidant properties of vit E is stemmed from the prevention against LPO. The studies on Vit E demonstrated its protective role against various cancers including colon, prostate and breast cancers. In this research the results supported

this information as high concentrations of vit E increased ROS and LPO generations.

Recent studies have suggested that dose-dependent antioxidants molecules increase LPO levels and oxidative stress and induces apoptosis (Darendelioglu et al., 2016; Tartik et al., 2016). ROS is associated with in loss of mitochondria membranes potentials which are important for opening the mitochondria membranes permeability transition pore (MPTP). Subsequently, release of some key proapoptotic proteins (cyt *c*) from the mitochondria trigger the cas signalling pathway (Steed and Tyagi, 2011). Activated cas-3 results in apoptosis (Tyagi et al., 2005).

CONCLUSION

The anticancer effect of BC, vit C and vit E on SH-SY5Y neuroblastoma cells were evaluated within this study. This was carried out by investigating the effect of these antioxidants on cell viability, production of ROS and LPO and their relationship with apoptosis. The results conclude that treatment of SH-SY5Y Neuroblastoma cells with the antioxidants resulted in oxidative stress via an increase in ROS level and cas-3 expression.

REFERENCES

- Abraham A, Kattoor AJ, Saldeen T, Mehta JL, 2018. Vitamin E and its anticancer effects. *Critical reviews in food science and nutrition*, 1-8.
- Agholme L, Lindström T, Kågedal K, Marcusson, J, Hallbeck M, 2010. An in vitro model for neuroscience: differentiation of SH-SY5Y cells into cells with morphological and biochemical characteristics of mature neurons. *Journal of Alzheimer's disease*, 20(4): 1069-1082.
- Bayindir S, Ayna A, Temel Y, Ciftci M, 2018. The synthesis of new oxindoles as analogs of natural product 3, 3'-bis (indolyl) oxindole and in vitro evaluation of the enzyme activity of G6PD and 6PGD. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(2), 332-345.
- Bendich A, 1989. Carotenoids and the immune response. *The Journal of Nutrition*, 119: 112-15.
- Bjorneboe A, Bjørneboe GEA, Drevon CA, 1990. Absorption, transport and distribution of vitamin E. *The Journal of Nutrition*, 120(3): 233-242.
- Bogenmann E, 1996. A metastatic neuroblastoma model in SCID mice. *International Journal of Cancer*, 67(3): 379-385.
- Burton GW, Joyce A, Ingold KU, 1983. Is vitamin E the only lipid-soluble, chain-breaking antioxidant in human blood plasma and erythrocyte membranes. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 221(1): 281-290.
- Byers T, Perry G, 1992. Dietary carotenes, vitamin C, and vitamin E as protective antioxidants in human cancers. *Annual Review of Nutrition*, 12(1): 139-159.
- Cui Y, Lu Z, Bai L, Shi Z, Zhao WE, Zhao B, 2007. β -Carotene induces apoptosis and up-regulates peroxisome proliferator-activated receptor γ expression and reactive oxygen species production in MCF-7 cancer cells. *European Journal of Cancer*, 43(17): 2590-2601.
- Darendelioglu E, Aykutoglu G, Tartik M, Baydas G, 2016. Turkish propolis protects human endothelial cells in vitro from homocysteine-induced apoptosis. *Actahistochemica*, 118(4): 369-376.
- Frei B, England L, Ames BN, 1989. Ascorbate is an outstanding antioxidant in human blood plasma. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 86(16): 6377-6381.
- Grosso G, Buscemi S, Galvano F, Mistretta A, Marventano S, La Vela V, Biondi A, 2013. Mediterranean diet and cancer: epidemiological evidence and mechanism of selected aspects. *BMC surgery*, 13(2): 14.
- Hazuka MB, Edwards-Prasad J, Newman F, Kinzie JJ, Prasad KN, 1990. Beta-carotene induces morphological differentiation and decreases adenylate cyclase activity in melanoma cells in culture. *Journal of the American College of Nutrition*, 9(2): 143-149.

- Henson DE, Block G, Levine M, 1991. Ascorbic acid: biologic functions and relation to cancer. *JNCI: Journal of the National Cancer Institute*, 83(8): 547-550.
- Horrobin DF, 1991. Is the main problem in free radical damage caused by radiation, oxygen and other toxins the loss of membrane essential fatty acids rather than the accumulation of toxic materials. *Medical hypotheses*, 35(1): 23-26.
- Horvath PM, Ip C, 1983. Synergistic effect of vitamin E and selenium in the chemoprevention of mammary carcinogenesis in rats. *Cancer research*, 43(11): 5335-5341.
- Ip C, 1982. Dietary vitamin E intake and mammary carcinogenesis in rats. *Carcinogenesis*, 3(12): 1453-1456.
- Jämsä A, Hasslund K, Cowburn RF, Bäckström A, Vasänge M, 2004. The retinoic acid and brain-derived neurotrophic factor differentiated SH-SY5Y cell line as a model for Alzheimer's disease-like tau phosphorylation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 319(3): 993-1000.
- Jiang M, Stanke J, Lahti JM, 2011. The connections between neural crest development and neuroblastoma. In *Current topics in developmental biology*. Academic Press, 94: 77-127.
- Kahl R, Kampkötter A, Wätjen W, Chovolou Y, 2004. Antioxidant enzymes and apoptosis. *Drug metabolism reviews*, 36(3-4): 747-762.
- Kavalappa YP, Rudresh DU, Gopal SS, Shivarudrappa AH, Stephen NM, Rangiah K, Ponesakki G, 2019. β -carotene isolated from the marine red alga, *Gracillaria* sp. potently attenuates the growth of human hepatocellular carcinoma (HepG2) cells by modulating multiple molecular pathways. *Journal of Functional Foods*, 52, 165-176.
- Knekt P, Aromaa A, Maatela J, Aaran RK, Nikkari T, Hakama M, Teppo L, 1991. Vitamin E and cancer prevention. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 53(1): 283-286.
- Kolankaya D, Selmanoğlu G, Sorkun K, Salih B, 2002. Protective effects of Turkish propolis on alcohol-induced serum lipid changes and liver injury in male rats. *Food Chemistry*, 78(2): 213-217.
- Koriyama Y, Furukawa A, Muramatsu M, Takino JI., Takeuchi M, 2015. Glyceraldehyde caused Alzheimer's disease-like alterations in diagnostic marker levels in SH-SY5Y human neuroblastoma cells. *Scientific Reports*, 5: 13313.
- Lin J, Cook NR, Albert C, Zaharris E, Gaziano JM, Van Denburgh M, Manson JE, 2009. Vitamins C and E and beta carotene supplementation and cancer risk: a randomized controlled trial. *Journal of the National Cancer Institute*, 101(1): 14-23.
- Maris JM, 2010. Recent advances in neuroblastoma. *New England Journal of Medicine*, 362(23): 2202-2211.
- Maris JM, Hogarty MD, Bagatell R, Cohn SL, 2007. Neuroblastoma. *The Lancet* 369 (9579): 2106-2120.
- Mazerand C, Cock IE, 2019. An Examination of the Antibacterial, Antifungal, Anti-Giardial and Anticancer Properties of *Buchanania obovata* Engl. Fruit Extracts. *Pharmacognosy Communications*, 9(1).
- Middha P, Weinstein SJ, Männistö S, Albanes D, Mondul AM, 2018. β -Carotene Supplementation and Lung Cancer Incidence in the Alpha-Tocopherol, Beta-Carotene Cancer Prevention Study: The Role of Tar and Nicotine. *Nicotine & Tobacco Research*.
- Palozza P, Serini S, Maggiano N, Angelini M, Boninsegna A, Di Nicuolo F, Calviello G, 2002. Induction of cell cycle arrest and apoptosis in human colon adenocarcinoma cell lines by β -carotene through down-regulation of cyclin A and Bcl-2 family proteins. *Carcinogenesis*, 23(1): 11-18.

- Palozza P, Serini S, Torsello A, Di Nicuolo F, Piccioni E, Ubaldi V, Calviello G, 2003. β -Carotene regulates NF- κ B DNA-binding activity by a redox mechanism in human leukemia and colon adenocarcinoma cells. *The Journal of Nutrition*, 133(2): 381-388.
- Pastorino U, Pisani P, Berrino F, Andreoli C, Barbieri A, Costa A, Marubini E, 1987. Vitamin A and female lung cancer: A case-control study on plasma and diet. *Nutrition and cancer*, 10(4): 171-179
- Pham-Huy LA, He H, Pham-Huy C, 2008. Free radicals, antioxidants in disease and health. *International Journal of Biomedical Science: IJBS*, 4(2): 89.
- Pradeep CR, Kuttan G, 2003. Effect of [beta]-carotene on the inhibition of lung metastasis in mice. *Phytomedicine*, 10(2/3): 159.
- Pryor WA, 1991. Can vitamin E protect humans against the pathological effects of ozone in smog?. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 53(3): 702-722.
- Renaud S, De Lorgeril M, Delaye J, Guidollet J, Jacquard F, Mamelle N, Toubol P, 1995. Cretan Mediterranean diet for prevention of coronary heart disease. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 61(6): 1360-1367.
- Ricciardi V, Portaccio M, Piccolella S, Manti L, Pacifico S, Lepore M, 2017. Study of SH-SY5Y cancer cell response to treatment with polyphenol extracts using FT-IR spectroscopy. *Biosensors*, 7(4): 57.
- Ringer TV, De Loof MJ, Winterrowd GE, Francom SF, Gaylor SK, Ryan JA, Hughes GS, 1991. Beta-carotene's effects on serum lipoproteins and immunologic indices in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 53(3): 688-694.
- Shamberger RJ, 1972. Increase of peroxidation in carcinogenesis. *Journal of the National Cancer Institute*, 48(5): 1491-1497.
- Sinnberg T, Noor S, Venturelli S, Berger A, Schuler P, Garbe C, Busch C, 2014. The ROS-induced cytotoxicity of ascorbate is attenuated by hypoxia and HIF-1alpha in the NCI 60 cancer cell lines. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 18(3): 530-541.
- Smith MT, Thor H, Hartzell P, Orrenius S, 1982. The measurement of lipid peroxidation in isolated hepatocytes. *Biochemical Pharmacology*, 31(1): 19-26.
- Steed MM, Tyagi SC, 2011. Mechanisms of cardiovascular remodeling in hyperhomocysteinemia. *Antioxidants & redox signaling*, 15(7): 1927-1943.
- Tartik M, Darendelioglu E, Aykutoglu G, Baydas G, 2016. Turkish propolis suppresses MCF-7 cell death induced by homocysteine. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 82: 704-712.
- Temel Y, Ayna A, Hamdi Shafeeq I, Ciftci M, 2018. In vitro effects of some antibiotics on glucose-6-phosphate dehydrogenase from rat (*Rattus norvegicus*) erythrocyte. *Drug and chemical toxicology*, 1-5.
- Tyagi N, Sedoris KC, Steed M, Ovechkin AV, Moshal KS, Tyagi SC, 2005. Mechanisms of homocysteine-induced oxidative stress. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 289(6): 2649-2656.
- Van Poppel G, Goldbohm RA, 1995. Epidemiologic evidence for beta-carotene and cancer prevention. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 62(6): 1393-1402.
- Ziegler RG, 1989. A review of epidemiologic evidence that carotenoids reduce the risk of cancer. *The Journal of Nutrition*, 119(1): 116-122.

The Evaluation of Antimicrobial and Antibiofilm Activity of Bioactive Compounds Obtained from *Aspergillus Sclerotiorum*

Ayşe USTUN^{1,2}, Ayşenur YAZICI^{1,2*}, Nurcan ALBAYRAK ISKENDER³, Serkan ORTUCU^{1,2}

ABSTRACT: This study was concerned with the screening of antimicrobial products from fungi collected from soil and evaluation of their antibiofilm activity. The isolate having antimicrobial and antibiofilm compounds was characterized by the molecular methods and identified as *Aspergillus sclerotiorum*. *A. sclerotiorum* was grown in yeast peptone glucose (YPG) medium and extracellular medium was extraction by 1:1 ethyl acetate. Crude extraction characterized through thin layer chromatography (TLC) on silica gel 60 HF254 and was detected five bands. Agar diffusion and TLC overlay assays were done against Gram-positive (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, meticilin resistance *S. aureus* (MRSA) and *Enterococcus faecalis* ATCC 29212) and Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853). The most dense band (Rf:0.42) showed the best inhibition zone on TLC overlay. The results showed that the most dense band can potential source for antimicrobial compound. After the most dense band in silica gel was scraped and dissolved ethyl acetate for minimum inhibitory concentration (MIC) determination and crystal violet assay against *S. aureus* and MRSA. These results indicate that fungi, *A. sclerotiorum*, isolated from soil was potential source for antimicrobial and antibiofilm compounds.

Keywords: Antimicrobial, Antibiofilm, *Aspergillus sclerotiorum*, Fungi, Thin layer chromatography.

Aspergillus sclerotiorum'dan Elde Edilen Biyoaktif Bileşiklerin Antimikrobiyal ve Antibiyofilm Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

ÖZET: Bu çalışma, topraktan izole edilen funguslardan antimikrobiyal bileşiklerin taranmasını ve bu bileşiklerin antibiyofilm aktivitelerinin değerlendirilmesini kapsamaktadır. Antimikrobiyal ve antibiyofilm özellikteki bileşiklere sahip izolat, moleküler olarak karakterize edilmiş ve *Aspergillus sclerotiorum* olarak tanımlanmıştır. *A. sclerotiorum* maya pepton glikoz (YPG) besiyerinde geliştirilmiş ve ekstrasellüler besiyeri 1:1 oranında etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon ürünü ince tabaka kromatografisi (TLC, silica gel 60 HF254) ile karakterize edilmiş ve 5 bant elde edilmiştir. Gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, metisiline dirençli *S. aureus* (MRSA), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212) ve Gram negatif (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) bakterilere karşı agar difüzyon ve TLC kapama deneyleri yapılmıştır. Rf değeri 0.42 olan bantın antimikrobiyal aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bu bant TLC plaktan geri kazanılarak, minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC) belirleme ve kristal viyole testi ile *S. aureus* ve MRSA'ya karşı antibiyofilm aktivitesi değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, topraktan izole edilen fungus, *A. sclerotiorum*'un antimikrobiyal ve antibiyofilm bileşikleri için potansiyel bir kaynak olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Antimikrobiyal, Antibiyofilm, *Aspergillus sclerotiorum*, Fungus, İnce tabaka kromatografisi.

^{1,2} Ayşe USTUN (Orcid ID: 0000-0002-4723-052X), Ayşenur YAZICI (Orcid ID: 0000-0002-3369-6791), Serkan ORTUCU (Orcid ID: 0000-0002-3180-0444), ¹Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science, Erzurum Technical University, Erzurum, Turkey. ²Erzurum Technical University, High Technology Research and Application Centre, Erzurum, Turkey.

³ Nurcan ALBAYRAK ISKENDER (Orcid ID: 0000-0001-8413-3190), Department of Nursing, Faculty of Health Sciences, Artvin Coruh University, Artvin, Turkey.

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ayşenur YAZICI, e-mail: aysenur.ozdemir@erzurum.edu.tr

INTRODUCTION

Since ancient times, fungi have been used as food and medical purposes. Nowadays, natural resources, especially fungi, are valuable in that they contain promising compounds in the treatment of diseases. It is estimated that there are approximately 5 million fungus species in the world. An average of 100 000 of them were identified. A few of these fungi were examined for their pharmacological properties. Studies on bioactive molecule for the medical use of microscopic fungi have great potential (Blackwell, 2011).

Recently, existing health systems are fighting against resistant bacteria and their infections. Especially, infections caused by biofilm lead major health problems (Gootz, 2010). Biofilms are a collection of microorganisms that coexist in their extracellular matrix by attaching to an inanimate or living surface (Song et al., 2018). Extracellular matrix contains polysaccharides, proteins, and extracellular DNA. These structures serve as a shield for microbial cells and at the same time help to infect other areas. An organism that forms a biofilm is always more resistant to environmental conditions than planktonic cells (Simoes et al., 2010). The biofilm layer can be formed in many environments where moisture and air are present, and even the simplest biofilm layer has a complex dynamic (Dongari-Bagtzoglou, 2008).

Antibiofilm studies have focused on the treatment of various bacterial and fungal infections and, after the first report on Zobell's (1943) biofilms, concerns about food, biomedical and environmental issues are still maintains its importance (Parsek and Singh, 2003; Marques et al., 2007) The biofilm medium can provide a suitable environment for increasing the antibiotic resistance. Thus, it is urgently needed to obtain new drugs and biocides that inhibit biofilm formation and have

microbicidal activity on living cells (Bueno, 2014).

Discovery of new antibiofilm and the search for resources to combat biofilms remain important. Bioactive compounds from plant, fungus, for use in antibiofilm strategies are an effective alternative in this regard. Therefore, natural sources have been preferred for the search for new antibiofilm production in this study. For the search for new and effective substances, soil is an enormous medium in terms of metabolites produced by microorganisms. In this context, natural products obtained from filamentous fungi are known to have strong antimicrobial activity (Svahn et al., 2012). This makes them attractive for the development of new antibiofilm strategies. Kang et al. (2005) reported that *A. sclerotiorum* showed very effective antifungal activity against phytopathogenic fungi, *Phytophthora* spp. Such studies have encouraged the evaluation of the antibiofilm properties of this fungus. In the literature, there is no information on the activity of antibiofilm about this fungus.

The aim of this study was to investigate the potential antibiofilm activity of the extracellular compounds produced by *A.sclerotiorum*, a strain isolated from soil. The results showed that natural production from *A.sclerotiorum* may be a potential antibiofilm agent.

MATERIAL AND METHODS

Bacterial Strains and Culture Conditions

The microorganisms used in this study were *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, meticilin resistance *S. aureus* (MRSA), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. All strains were maintained in Mueller-Hinton agar (MHA) at 37 °C.

Isolation of Filamentous Fungi

Soil samples were collected at 2016 to 2017 in Erzurum, Turkey, according to Pepper et

al., 2011. Briefly, 1 gram of soil sample was diluted in 10 mL distile water containing %0.02 Tween 20. After five-fold serial dilution, 100 µL were spread on potato dextrose agar (PDA) plate at 25°C. After incubation, colonies were taken in new PDA plates.

Identification of Fungi

The fungi with antimicrobial and antibiofilm acitivity were identified based on their morphological and molecular characteristics. After 7 days of incubation in the PDA flask, DNA isolation from solid culture was performed by the EcoPure Genomic DNA Isolation Kit (EcoTech, Turkey). The universal ITS1 primer (5 'TCC GTT GGT GAA CCA GCG G 3') and ITS 4 primer (5 'TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC 3 ') for the amplification of the internal transcribed spacer (ITS) region, which contains a partion of the 5.8S, 18S and 25S rDNA, was used. The PCR conditions include; initial denaturation (95 °C for 2 min); 35 cycles (95 °C for 45 sec, 55 °C for 45 sec, 72 °C for 1 min) and a final extension at 72 °C for 10 min. The amplicon was verified with agarose gel electroporesis and sequenced using ITS1 and ITS4 primers in two different sequencing reactions. Using Bioedit sequence assembly program, sequence was deposited with the GenBank database (Zhang et al., 2000).

Preparation of the Extracts

Isolate was grown in PDA Petri for 7 days at 25 °C. After 7 days, 100 ml of 6 erlenmeyer flasks was inoculated with yeast peptone glucose medium (YPG) containing 2 g L⁻¹ D-glucose, 1 g L⁻¹ yeast extract and 2 g L⁻¹ peptone with minimum salt solution (K₂HPO₄; 0.4 g, KH₂PO₄; 0.14 g, (NH₄)₂SO₄; 0.6 g, MgSO₄; 75 mg, NaCl; 75 mg, CuCl₂.H₂O; 1,5 mg, ZnSO₄.7H₂O; 7.5 µg, FeSO₄.7H₂O; 7.5 µg, MnSO₄.H₂O; 7.5 µg L⁻¹) broth, which was brought to pH 6.2. Six discs were taken from the solid culture with 6 mm cork borer and inoculated into 100 ml of YPG

medium. Then the liquid culture was grown in shaker at 150 rpm at 25 °C for 7 days.

At the end of the incubation, ethyl acetate extraction is performed from growing liquid cultures. The liquid cultures were passed through a 4-layer filter paper before extraction. After liquid cultures were filtrated by the PES membrane 0.22 µm syringe filter to obtain cell free supernatant (CFS). CFS were shaken with 1:1 ethyl acetate for 30 minutes. After that, the ethyl acetate phase was taken up and the ethyl acetate was completely evaporated at 150 rpm at 45 °C. (Santos et al., 2015). After, the residue remaining in the tube was dissolved with 2 ml of DMSO to obtain a substance extract.

Antimicrobial Activity Determination

Agar-well diffusion bioassay was performed to evaluate the antimicrobial activity of the obtained extract. Wells were opened in agar Petri which inoculated with 1-day liquid bacteria culture (OD₆₂₅, optical density = 0.1-0.2) with 6 mm sterile cork borer. 200 µl of extract and CFS were added to wells as a comparison. Petri plates were allowed to incubate overnight at 37 °C, 16 hours (Balouiri et al., 2016).

Thin-Layer Chromatography(TLC) and TLC Overlay Assay

The components of the extracts were separated on aluminum supported thin layer chromatography (TLC) plates (Merck, silica gel 60 F254). 7:3 ethyl acetate: dichloromethane was used as the solvent system. This method has been modified and applied according to the Hamburger and others working in 1987 (Hamburger et al., 1987).

45 µl of the extract was loaded onto the previously prepared TLC plate for overlay assay. The extract was left in the same solvent medium and then dried. After the image was taken in UV, TLC plate was inverted into soft MHB medium containing one day of liquid bacteria culture to

see zone formation and allowed to incubate overnight at 37 °C.

MIC Determination

Antimicrobial composition purified from TLC was added to 96-well plates at a concentration of 0.5 McFarland in 75 µl of bacterial cells and at specific concentrations (0, 25, 0.5, 1, 2, 4, 8 mg ml⁻¹). Total volume was 150 µL. Mueller-Hinton Broth (MHB) was added as a negative control, and bacteria without compound was added as a positive control. This Petri was evaluated as a concentration-adjusted MIC value without colony development after 24 hours of incubation at 37 °C.

Crystal violet (CV) Assay

The CV assay was performed against moderate biofilm producer strains, *S. aureus* ATCC 25923 and MRSA. Briefly, 1×10⁶ CFU/mL bacterial cell in MHB and purified compound with increasing concentration (0.25, 1, 2, 4 µg ml⁻¹) were seed on 96 well plate. The plate incubated for 48 h at 37 °C in static incubator. Then, it was washed three times with phosphate buffer saline (PBS) to remove unbound cells and 0.5 % CV dye was added for 20 min. Then, CV was removed with three times washing steps. The plates rinsed with 30% acetic acid. OD was read at 590 nm with spectrometer (Feoktistova et al., 2016).

RESULTS AND DISCUSSION

Selection and Identification of Antimicrobial Compounds Producer Isolate

Molecular identification has been done for fungal isolate having antimicrobial activity. rDNA sequence data were interpreted using

BLASTN 2.8.1+ and bioedit program, then filamentous fungus was identified as *A.sclerotiorum* with accession number MH345718.

Antimicrobial Activity Determination

The ethyl acetate extract of *A. sclerotiorum* has been shown to be effective against human pathogens such as *S. aureus*, *E. coli*, *E. feacalis*, *P. aeruginosa* bacteria and was evaluated in terms of antimicrobial potential. This evaluation was carried out with the most common agar-well diffusion bioassay used in antimicrobial tests. (Table 1. and Figure 1.) In the well diffusion test, the antibacterial activity of *A. sclerotiorum* was 35 mm, which is the highest zone diameter against *S. aureus*. Furthermore, 30 mm zone for *E. coli*, 26 mm zone for *P. aeruginosa* and 27 mm zone for *E. feacalis* were observed. In addition to the ethyl acetate extract of the fungus, the CFS was also used for comparison. The results showed that the ethyl acetate extract produced a much more effective inhibition diameter than the CFS. Indicated that the antimicrobial content produced by the fungus is efficiently released by ethyl acetate extraction.

Using the same method, Murali et al. (2017) have reported that evaluated the antibacterial potential of *Aspergillus sulphureus* isolated from Sida Acuta. Similar data were obtained for *S. aureus* in this study. Santos et al. (2015) reported that among the 18 fungi isolates, *Nigrospora sphaerica* (URM-6060) and *Pestalotiopsis maculans* (URM6061) gave the best results against test pathogens similarly.

Table 1. Inhibition zone diameters of the CFS of the fungus and the substance resulting from ethyl acetate extraction

Bacterial Strains	Zone value (Extract)	Zone value (CFS)
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	26 mm	12 mm
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	35 mm	24 mm
<i>E. coli</i> ATCC 25922	30 mm	16 mm
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212	27 mm	19 mm

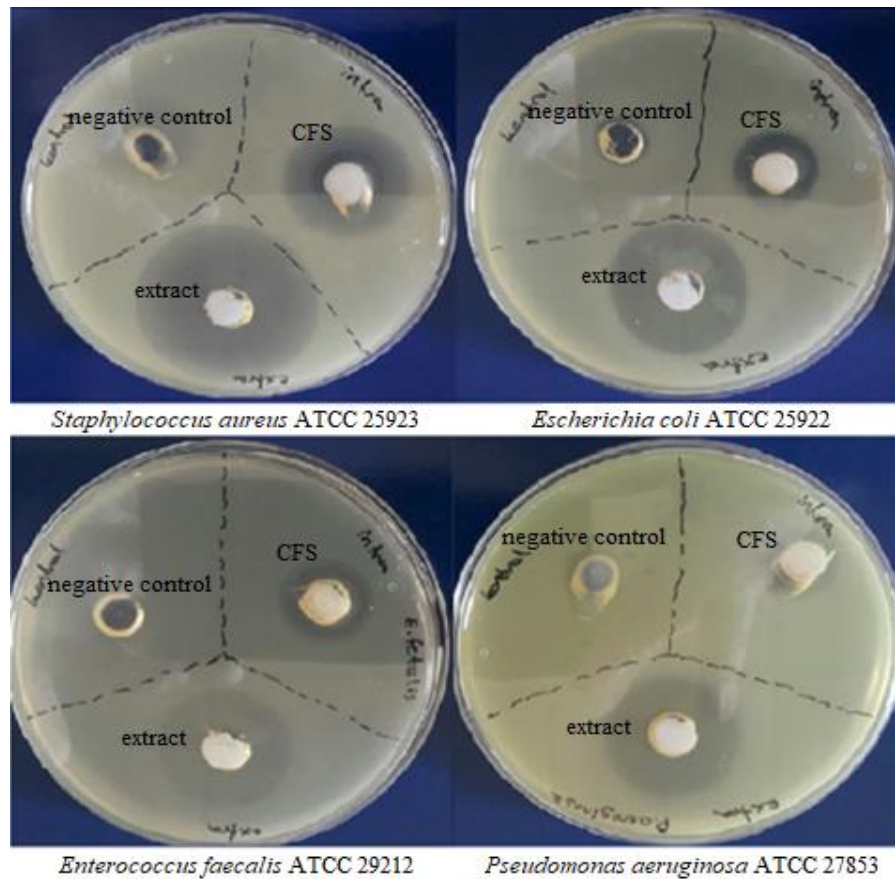


Figure 1. (A) Inhibition zones of fungus extract against *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853

Thin-layer Chromatography(TLC) and Overlay

Murali et al. (2017) reported that TLC bioautography is the ideal method for separation of bioactive compounds. Extraction of culture filtrate with ethyl acetate is a good solvent for distinguishing bioactive compounds from other substances that may be present in filtrate. In order to distinguish the bioactive metabolites of ethyl acetate extract from *A. sclerotiorum*, a TLC based biotechnology was performed and the antimicrobial potentials after decomposition were examined. 7:3 ratio of dichloromethane and ethyl acetate as the solvent system. However, 5:5, 6:4, 8:2 ratios were also tried to optimize the system used and 7:3 ratio phase solvent system was chosen because similar band profiles appeared. A total of 5 bands with Rf values of

0.25, 0, 0.27, 0.33, 0.42, 0.52, were obtained (Figure 2). The bands at TLC 0.42 showed effective and greater antibacterial potential against *S. aureus* shown in TLC overlay assay.

Our aim is to identify the bioactive components of the *A. sclerotiorum* extract by TLC bioautography and determine the antimicrobial activity by the resulting band profiles. As a result of the TLC overlay, the band with the highest antimicrobial profile gave way to work as a strong antimicrobial and antibiofilm substance. Interestingly, although the ethyl acetate content had an antimicrobial effect against *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. coli* and *E. faecalis*, gave only a zone of inhibition against *S. aureus* in the TLC overlay test. The band of Rf value: 0.42 was selected for our study by natural product antibiofilm obtained by TLC scraping method.

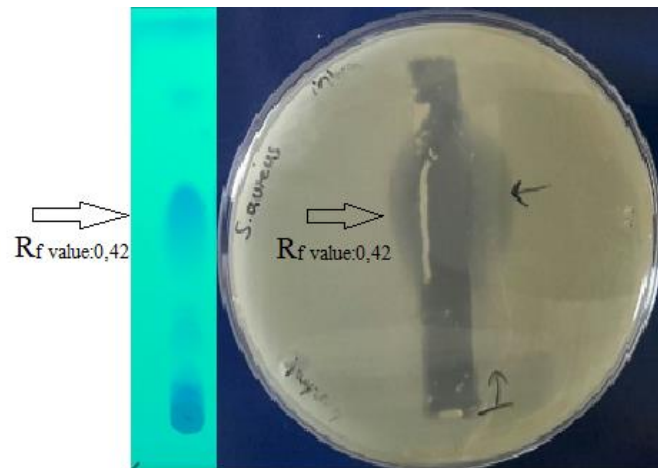
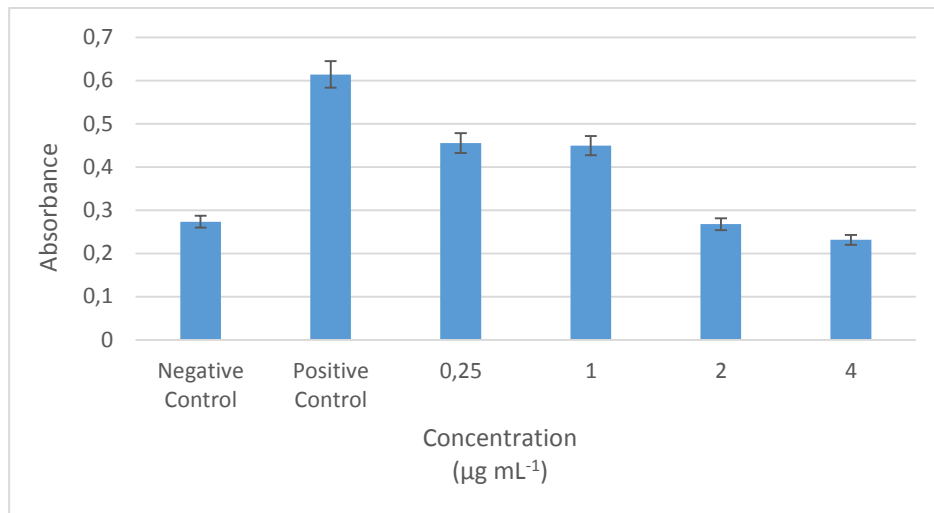


Figure 2. TLC-bioautography of ethyl acetate extract of *A. sclerotiorum* (MH345718) and TLC overlay result

A



B

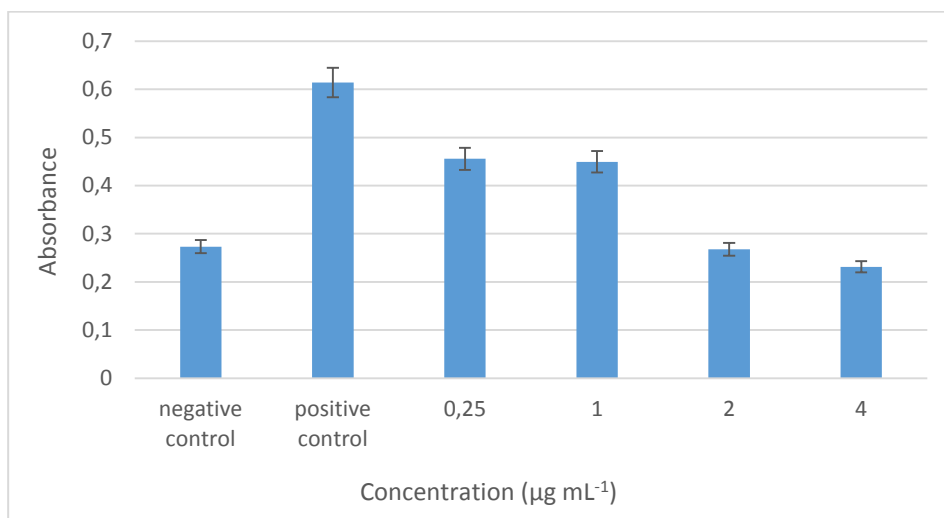


Figure 3. Antibiofilm results of the substance obtained from *A. sclerotiorum* against A. *S. aureus* B. MRSA

Antimicrobial Activity

MIC determination results against *S. aureus* and MRSA were 4 µg ml⁻¹, 4 µg ml⁻¹ respectively. Murali et al. (2017) reported that MIC results of the ethyl acetate extract of *A. sulphureus* revealed of 15.6, 62.5, 15.6 and 62.5 µg ml⁻¹ against *S. aureus*, *B. subtilis*, *S. typhi* and *E. coli*, respectively. Similarly, Lihan et al. (2014) reported MIC determination studies were performed in the range of 0.0625-1 mg ml⁻¹.

Antibiofilm Activity

Scraped and purified bioactive compound with an RF value of 0.42 was tested against *S. aureus* and MRSA which are moderate biofilm producers as seen in the Figure 3 A and B, respectively. The bioactive compound produced by *A. sclerotiorum* prevented growth of biofilm cells. We studied the concentration range of 0.25-4 µg ml⁻¹.

We used the TLC excavation as the bioactive compound that we suspect is strongly antibiofilm activity, that is, the method of obtaining the most intense banding compound. We have seen effective antibiofilm activity from the material obtained from this process as seen in the Figure 3.

Biofilm inhibition percentages of the bioactive compound was 62%, 79% against *S. aureus* and MRSA respectively. But there must be different methods for purification at the higher concentrations of the densest band to achieve more effective results and to keep the work going. Similarly, Wang et al. (2017) reported that 18 components obtained from marine-derived fungi showed *S. aureus* growth at a concentration of 100 µg ml⁻¹ and an antibiofilm activity of 50% on biofilm formation.

CONCLUSIONS

Antibiofilm activity of natural compounds from *A. sclerotiorum* was determined against *S. aureus* and MRSA for the first time. It was found that the natural production obtained from

A. sclerotiorum inhibited biofilm formation. Other methods of substance purification can be performed to increase the concentration of the substance obtained by TLC. Antimicrobial content could not be obtained effectively by this method. This problem is overcome if the substance is obtained at a higher concentration. In addition, Q-TOF / MS characterization methods should be used for further studies in order to identify the scraped band from TLC. With this study, we were able to hope for the discovery of new antibiofilm drugs.

REFERENCES

- Balouiri M, Sadiki M, Ibensouda SK, 2016. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6 (2): 71-79.
- Blackwell M, 2011. The Fungi: 1, 2, 3 ... 5.1 million species? *American Journal of Botany*, 98(3): 426-438.
- Bueno J, 2014. Anti-biofilm drug susceptibility testing methods: looking for new strategies against resistance mechanism. *Journal of Microbial & Biochemical Technology* S3(004):1-9.
- Cragg GM, Newman DJ, & Snader KM, 1997. Natural products in drug discovery and development. *Journal of Natural Products*, 60(1): 52-60.
- Deepika VB, Murali TS, & Satyamoorthy K, 2016. Modulation of genetic clusters for synthesis of bioactive molecules in fungal endophytes: A review. *Microbiological Research*, 182, 125-140.
- Dongari-Bagtzoglou A, 2008. Pathogenesis of mucosal biofilm infections: challenges and progress. *Expert review of anti-infective therapy*, 6(2): 201-208.
- Feoktistova M, Geserick P, & Leverkus M. 2016. Crystal violet assay for determining viability of cultured cells. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2016(4), pdb-prot087379.
- Gootz TD, 2010. The global problem of antibiotic resistance. *Critical Reviews™ in Immunology*, 30 (1): 70-93.
- Gray AI, Igoli JO, & Edrada-Ebel R, 2012. Natural products isolation in modern drug discovery programs. In *Natural Products Isolation* (pp. 515-534). Humana Press.

- Hamburger MO, & Cordell GA, 1987. A direct bioautographic TLC assay for compounds possessing antibacterial activity. *Journal of Natural Products*, 50 (1): 19-22.
- Kang SW, Hong SI, & Kim SW, 2005. Identification of *Aspergillus* strain with antifungal activity against *Phytophthora* species. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 15 (2): 227-233.
- Leone S, Molinaro A, Alfieri F, Cafaro V, Lanzetta R, Di Donato A, & Parrilli M, 2006. The biofilm matrix of *Pseudomonas* sp. OX1 grown on phenol is mainly constituted by alginate oligosaccharides. *Carbohydrate research*, 341 (14): 2456-2461.
- Lihan S, Choon YK, Hua NK, & Wasli ME, 2014. Screening for antimicrobial activity of fungi in soil samples collected from Kubah national park. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 3 (2): 1-9.
- Marques SC, Rezende JDGOS, Alves LADF, Silva BC, Alves E, Abreu LRD, & Piccoli RH, 2007. Formation of biofilms by *Staphylococcus aureus* on stainless steel and glass surfaces and its resistance to some selected chemical sanitizers. *Brazilian Journal of Microbiology*, 38 (3): 538-543.
- Murali M, Mahendra C, Hema P, Rajashekar N, Nataraju A, Sudarshana MS, & Amruthesh KN, 2017. Molecular profiling and bioactive potential of an endophytic fungus *Aspergillus sulphureus* isolated from *Sida acuta*: a medicinal plant. *Pharmaceutical Biology*, 55 (1): 1623-1630.
- Parsek MR, & Singh PK, 2003. Bacterial biofilms: an emerging link to disease pathogenesis. *Annual Reviews in Microbiology*, 57(1): 677-701.
- Patra JK, Gouda S, Sahoo SK, & Thatoi HN, 2012. Chromatography separation, 1H NMR analysis and bioautography screening of methanol extract of *Excoecaria agallocha* L. from Bhitarkanika, Orissa, India. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(1): S50-S56.
- Petrovska BB, 2012. Historical review of medicinal plants' usage. *Pharmacognosy Reviews*, 6 (11): 1.
- Saleem M, Nazir M, Ali MS, Hussain H, Lee YS, Riaz N, & Jabbar A, 2010. Antimicrobial natural products: an update on future antibiotic drug candidates. *Natural Product Reports*, 27 (2): 238-254.
- Santos IPD, Silva LCND, Silva MVD, Araújo JMD, Cavalcanti MDS, & Lima VLDM, 2015. Antibacterial activity of endophytic fungi from leaves of *Indigofera suffruticosa* Miller (Fabaceae). *Frontiers in Microbiology*, 6, 350.
- Simoës M, Simoës LC, & Vieira MJ, 2010. A review of current and emergent biofilm control strategies. *LWT-Food Science and Technology*, 43 (4): 573-583.
- Song X, Xia YX, He ZD, & Zhang HJ, 2018. A Review of Natural Products with Anti-biofilm Activity. *Current Organic Chemistry*, 22 (8): 789-817.
- Stojanoski N, 1999. Development of health culture in Veles and its region from the past to the end of the 20th century. *Veles: Society of Science and Art*, 13-34.
- Svahn KS, Göransson U, El-Seedi H, Bohlin L, Larsson DJ, Olsen B, & Chryssanthou E, 2012. Antimicrobial activity of filamentous fungi isolated from highly antibiotic-contaminated river sediment. *Infection Ecology & Epidemiology*, 2 (1): 11591.
- Wang J, Nong XH, Zhang XY, Xu XY, Amin M, & Qi SH, 2017. Screening of anti-biofilm compounds from marine-derived fungi and the effects of secalonic acid D on *Staphylococcus aureus* biofilm. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27 (6): 1078-1089.
- Zhang Z, Schwartz S, Wagner L, and Miller W, 2000, "A greedy algorithm for aligning DNA sequences", *Journal of Computational Biology*, 7 (1-2): 203-14.

Yerli Alfa-Amilaz Enzimi Üretimi İçin Yerli Fungus İzolasyonu, Makroskopik, Mikroskopik Tanımlaması, DNA Dizi Analizi ve Biyoinformatik Değerlendirmeler

Arzu ÜNAL^{1*}

Semra MALKOÇ²

İjlal OCAK³

Safiye Elif KORCAN⁴

ÖZET: Bu çalışmada ekmek yapımında ticari önemi olan alfa-amilaz enzimi üreten termofilik ve mezofilik yerli fungusların izolasyonu, makroskopik, mikroskopik ve moleküler tür teşhisleri gerçekleştirilmiştir. Mikroorganizma Kültür Koleksiyon Merkezlerine ve Mikrobiyal Gen Bankalarına genetik materyal oluşturulması ve yerli izolatlardan patente konu yerli enzim üretimi amaçlanmıştır. Afyon, Eskişehir, Uşak, Ankara termal alanlardan 23 termotolerant fungus izole edilmiştir. İzolatların makroskopik ve mikroskopik incelemeleri sonucunda yüksek amilaz enzimi üreten *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* ve *Trichoderma atroviride* türüne ait 6 izolatın tür teşhisi yapılmıştır. İzolatların fungus spesifik primerleri kullanılarak 18S rDNA ve ITS bölgeleri PCR amplifikasyonu, moleküler tanımlaması yapılmış ve Web tabanlı BLAST analizleri ile karşılaştırılmıştır. Moleküler karakterizasyon çalışması sonucunda klasik tanımlama ile moleküler tanımlamanın birbirini desteklediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fungus, izolasyon, Internal Transcribed Spacer (ITS), amilaz enzimi.

Isolation, Macroscopic, Microscopic Identification, DNA Sequencing and Bioinformatic Assessments of Native Fungi for the Production of Native Alpha-Amylase Enzyme

ABSTRACT: In this study, isolation of thermophilic and mesophilic native fungi producing alpha-amylase enzyme which is commercially important in bread making, macroscopic, microscopic and molecular identification were performed. Microorganism Culture Collection Centers and Microbial GenBanks to create genetic material and local isolates to produce patents of the native enzyme was aimed. 23 thermotolerant fungi were isolated from the thermal areas of Afyon, Eskişehir, Uşak and Ankara. As a result of macroscopic and microscopic investigations of isolates, 6 isolates of *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Trichoderma atroviride* species which produce high amylase enzyme species were determined. 18S rDNA and ITS regions of the isolates were compared with Web-based BLAST analysis by PCR amplification and molecular identification. As a result of molecular characterization study, it was observed that the classical identification and the molecular identification supported each other.

Keywords: Fungi, isolation, Internal Transcribed Spacer (ITS), amylase enzyme.

¹ Arzu ÜNAL (Orcid ID:0000-0003-4427-3169), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, İğdır, Türkiye.

² Semra MALKOÇ (Orcid ID: 0000-0002-8092-411X), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

³ İjlal OCAK (Orcid ID: 0000-0001-6976-5747), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı, Afyon, Türkiye

⁴ Elif KORCAN (Orcid ID: 0000-0001-7875-5516), Uşak Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, Uşak, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Arzu ÜNAL, e-mail: arzuunal@gmail.com

GİRİŞ

Endüstriyel açıdan önemi bulunan pek çok proses, biyoteknolojik ve enzimatik süreçlerle çok daha kolay gerçekleştirilmektedir (Ünal, 2015). Bu nedenle enzimlerin endüstride kullanımı kaçınılmaz olmuştur. Enzimlerin endüstride kullanılması ile yüksek basınç ve sıcaklık gibi enerji gerektiren koşulların ortadan kalkması ekonomik açıdan yarar sağlamaktadır (Çetin, 1983). Dünya genelinde endüstriyel enzim pazarı 1,4 milyar USD dolayında olup, yılda %10'un üzerinde pazar ağı artışı ve %4-5 oranında satış artışı ile en yaygın tüketim alanlarından biridir. Endüstriyel enzim üretiminin %75'i gıda endüstrisi içinde yer almaktadır (Cowan, 1996). Günümüzde gıda sanayinde mikrobiyolojik kaynaklı birçok enzim kullanılmaktadır. Amilazların en yaygın kullanıldığı gıda endüstrisi alanı ekmekçilik sektörüdür.

Ekmek üretiminde fermantasyon sürecinde önemi olan termofilik ve mezofilik funguslardan elde edilen alfa-amilaz enzimi ve ekmek pişirme sıcaklığına dayanıklı termostabil alfa-amilaz enzimi kullanılması önerilmektedir (Nguyen, 2002).

Alfa-amilaz enzimi endüstriyel boyutlarda ilk kez 1939 yılında *Bacillus subtilis* suşu kullanılarak Japonya'da üretilmiştir. 1970 yılında *B. subtilis* ve *B. licheniformis* alfa-amilaz enzimi üretimi için geniş çapta kullanılmıştır (Sahnouna, 2012). Amilazlar dünya enzim pazarının yaklaşık %25-33'ünü temsil eden önemli ticari enzimlerdendir (Nguyen, 2002).

Alfa-amilaz ekmeğin raf ömrünün uzaması, lezzetinin artması, gözenekli yapısının daha iyi olmasını sağlama gibi birçok açıdan ekmek kalitesini arttırmaktadır. Günümüzde hem biyoteknolojik potansiyelleri hem de termostabilite çalışmalarında kullanılmak üzere iyi bir model olmaları nedeniyle termal su kaynaklarının bulunduğu alanlardan alınan su ve toprak örneklerinden alfa-amilaz üreten termofilik fungusların izolasyonu, mezofil, termofil ve hipertermofil mikroorganizmalarda amilolitik mikrobiyal enzimlerin aktivitelerinin belirlenmesine verilen önem giderek artmaktadır (Leveque ve ark., 2000).

Bu çalışmada, ekmek yapımında önemi olan alfa-amilaz enziminin üretiminde yüksek aktivite gösteren fungus izolatlarının ekstrem koşullardan izole edilmesi, makroskobik, mikroskobik tanımlanmalarının yapılarak biyoteknolojik süreçlerle değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Fungus İzolasyonu Bulguları

Çalışmamızda Afyon, Eskişehir, Uşak ve Ankara termal alanlarından 23 termotolerant fungus izole edilmiştir. *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* ve *Trichoderma atroviride* türüne ait 6 izolatin tür teşhisi gerçekleştirilmiştir. Amilaz (+) özellik gösteren 6 fungus izolatu tespit edilmiş ve raporlaması yapılmıştır (Çizelge 2).

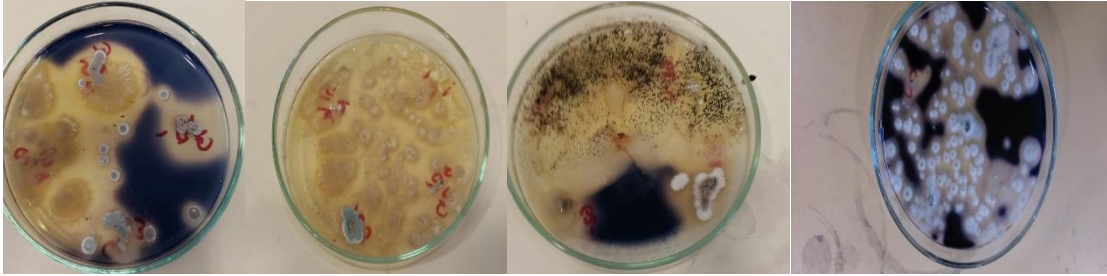
Çizelge 2. Amilaz Enzimi aktivitesi gösteren fungus izolatları

İzolat No	Dilüsyon	Tür	İnkübasyon Sıcaklığı
G2-3	10 ⁻³	<i>Aspergillus niger</i>	40°C
G2-1	10 ⁻⁴	<i>Aspergillus terreus</i>	40°C
G1	10 ⁻⁴	<i>Aspergillus terreus</i>	40°C
G2-1	10 ⁻³	<i>Aspergillus niger</i>	40°C
S-2	10 ⁻³	<i>Trichoderma atroviride</i>	40°C
S-2	10 ⁻⁴	<i>Aspergillus terreus</i>	40°C

Amilaz Enzimi Bulguları

Ortamlardaki amilaz enziminin varlığı iyot indikatörü ile gözlemlenmiştir. İyot indikatörü ile koloniler etrafında şeffaf zonlar oluşmuştur. Şeffaf zon oluşan koloniler amilaz (+) olarak

değerlendirilmiştir. Amilaz (+) özellik gösteren yerli izolatlarımız makroskobik ve mikroskobik tür teşhisleri yapılmak üzere +4 °C’de muhafaza edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Amilaz (+) koloni görüntüleri

İzolatların Makroskobik ve Mikroskobik Tür Teşhisi Bulguları

Tür seviyesinde farklı mikolojik taksonomik anahtarlar kullanılarak tür teşhisleri yapılan fungus izolatları tanımlanarak X10 ve

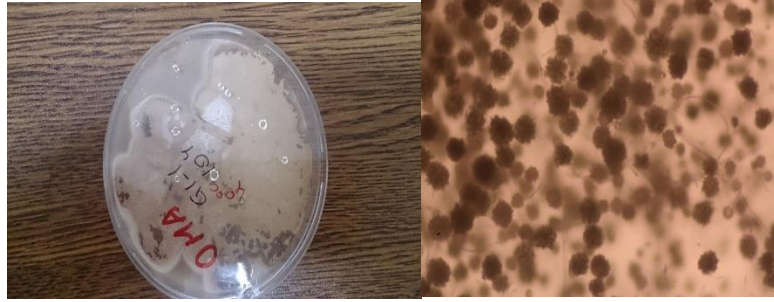
X40 ışık mikroskopunda incelenmiştir. Konidial baş, spor, fiyalid yapılarının yoğunlukta olduğu görüntüler fotoğraflanarak rapor edilmiştir. (Şekil 2,3,4,5,6,7).



Şekil 2. G2-3 10^{-3} *Aspergillus niger* yerli izolatımızın makroskobik koloni ve mikroskobik konidial başlar ve sporlarının görünümü



Şekil 3. G2-1 10^{-4} *Aspergillus terreus* yerli izolatımızın makroskobik koloni ve mikroskobik konidial başlar ve sporlarının görünümü



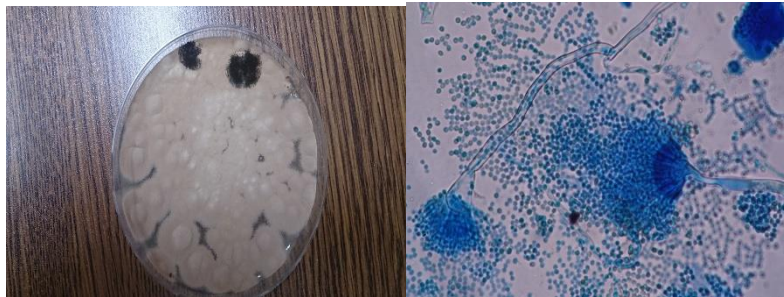
Şekil 4. 10^{-4} *Aspergillus terreus* yerli izolatımızın makroskobik koloni ve mikroskobik konidial başlarının görünümü



Şekil 5. G2-3 10^{-3} *Aspergillus niger* yerli izolatımızın makroskobik koloni ve mikroskobik konidial başlarının görünümü



Şekil 6. S2 10^{-3} *Trichoderma atroviride* yerli izolatımızın makroskobik koloni ve mikroskobik görünümü.

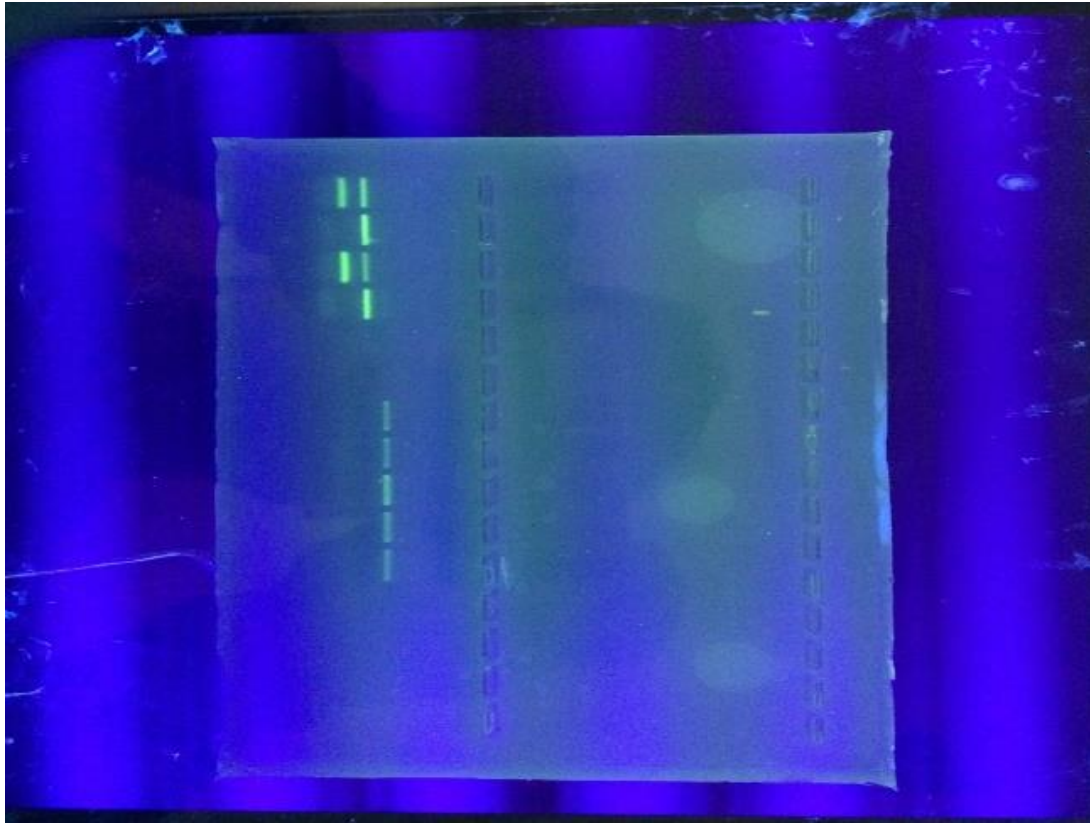


Şekil 7. S-2 10^{-4} *Aspergillus terreus* yerli izolatımızın makroskobik koloni mikroskobik konidial başlar ve sporlarının görünümü.

Termal alanlardaki su ve toprak örneklerinden elde edilen yerli fungus izolatlarımızın makroskobik ve mikroskobik tanımlamaları yapıldıktan sonra patent için gerekli olan moleküler düzeydeki tanımlamaları gerçekleştirilmiştir.

İzolatların Moleküler Karakterizasyon Bulguları

Fungus spesifik primerleri kullanılarak izolatların 18S rDNA ve ITS bölgeleri (Internal transcribed Spacer) PCR amplifikasyonu yapılmıştır (Şekil 8). Moleküler tanımlama çalışmalarının makroskobik ve mikroskobik tanımlamaları desteklediği görülmüştür.



Şekil 8. Moleküler karakterizasyon çalışmalarında PCR sonrası DNA jel görüntüleri.

Moleküler tanımlama amacıyla yapılan karşılaştırılmıştır. Biyoinformatik çalışmalar BLAST analizleri ile değerlendirilmeler yapılmıştır (Şekil 9).

Bit-Score	E Value	Grade ▼	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
784.1	0	99.8%	103	532	KU319439	Aspergillus terreus strain K1SF-Pb-15 internal transcribe...	431	linear
784.1	0	99.8%	211	640	KP987087	Aspergillus hortai strain CBS 124230 18S ribosomal RNA...	431	linear
784.1	0	99.8%	90	519	KP296144	Aspergillus terreus isolate 014 internal transcribed space...	431	linear
784.1	0	99.8%	115	544	KP131620	Aspergillus terreus strain PWQ2409 isolate ISHAM-ITS_ID...	431	linear
784.1	0	99.8%	234	663	KM491895	Aspergillus terreus 18S ribosomal RNA gene, partial sequ...	431	linear
784.1	0	99.8%	89	518	JN638785	Aspergillus terreus strain IDR1100004782 internal transc...	431	linear
784.1	0	99.8%	89	518	FR837962	Aspergillus hortai 18S rRNA gene (partial), ITS1, 5.8S rRN...	431	linear
784.1	0	99.8%	94	523	EF567983	Aspergillus terreus strain WM 06.853 isolate ISHAM-ITS_I...	431	linear
784.1	0	99.8%	93	522	AJ001368	Aspergillus terreus 5.8 S rDNA and ITS1 and ITS2 spacers	431	linear
778.56	0	99.7%	92	521	LN813023	Aspergillus terreus genomic DNA sequence contains 18S...	431	linear
778.56	0	99.7%	118	547	KY425727	Aspergillus terreus strain E17F small subunit ribosomal R...	431	linear
778.56	0	99.7%	111	540	KY200574	Aspergillus terreus isolate G1 internal transcribed spacer...	431	linear
778.56	0	99.7%	62	491	KX694148	Aspergillus terreus internal transcribed spacer 1, partial...	431	linear
778.56	0	99.7%	130	559	KX462902	Uncultured fungus clone Asc2-18 18S ribosomal RNA gen...	431	linear
778.56	0	99.7%	128	557	KX462892	Uncultured fungus clone Asc21 18S ribosomal RNA gene,...	431	linear
778.56	0	99.7%	86	515	KX198128	Aspergillus terreus internal transcribed spacer 1, partial...	431	linear
778.56	0	99.7%	56	485	KX160451	Aspergillus sp. BAB-5682 18S ribosomal RNA gene, parti...	431	linear
778.56	0	99.7%	94	523	KX090420	Aspergillus terreus internal transcribed spacer 1, partial...	431	linear
778.56	0	99.7%	57	486	KX014873	Aspergillus terreus strain CT713 internal transcribed spa...	431	linear
778.56	0	99.7%	95	524	KU945875	Aspergillus terreus strain SQU-WT03 internal transcribed...	431	linear
778.56	0	99.7%	25	454	KU945829	Aspergillus terreus strain SQU-KH02 internal transcribed...	431	linear

Şekil 9. DNA dizi analizi biyoinformatik değerlendirilmeler

Yerli Alfa-Amilaz Enzimi Üretimi İçin Yerli Fungus İzolasyonu, Makroskobik, Mikroskobik Tanımlaması, DNA Dizi Analizi ve Biyoinformatik Değerlendirmeler

Bit-Score	E Value	Grade ▾	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
811.799	0	97.3%	48	570	KY031976	Aspergillus niger strain F10A internal transcribed spacer...	523	linear
806.26	0	97.2%	28	550	KC496025	Aspergillus niger strain Y9 18S ribosomal RNA gene, parti...	523	linear
806.26	0	97.2%	27	549	JX135725	Uncultured fungus clone L049675A10 internal transcribe...	523	linear
802.566	0	97.2%	11	533	KX171032	Aspergillus niger strain CA2 internal transcribed spacer 1...	523	linear
800.72	0	97.1%	18	541	KT291440	Aspergillus tubingensis isolate AGR11 internal transcribe...	524	linear
800.72	0	97.1%	56	578	NR_137513	Aspergillus welwitschiae CBS 139.54 ITS region; from TYP...	523	linear
800.72	0	97.1%	28	550	LN833546	Aspergillus niger genomic DNA sequence contains ITS1, 5...	523	linear
800.72	0	97.1%	20	542	LC172268	Aspergillus niger gene for 5.8S rRNA, ITS2, 28S rRNA, pa...	523	linear
800.72	0	97.1%	57	579	LC105682	Aspergillus niger genes for ITS1, 5.8S rRNA, ITS2, partial...	523	linear
800.72	0	97.1%	57	579	LC105676	Aspergillus niger genes for ITS1, 5.8S rRNA, ITS2, partial...	523	linear
800.72	0	97.1%	47	569	KX664417	Aspergillus niger isolate F48-02 internal transcribed spac...	523	linear
800.72	0	97.1%	51	573	KX664345	Aspergillus niger isolate F21-04 internal transcribed spac...	523	linear
800.72	0	97.1%	5	527	KX247114	Aspergillus sp. strain GFM2 internal transcribed spacer 1,...	523	linear
800.72	0	97.1%	30	552	KX098122	Fungal sp. strain Xmf163 internal transcribed spacer 1, p...	523	linear
800.72	0	97.1%	40	562	KX055889	Aspergillus niger strain DVRSQPD-2 18S ribosomal RNA g...	523	linear
800.72	0	97.1%	45	567	KX011017	Aspergillus niger isolate LF13 internal transcribed spacer...	523	linear
800.72	0	97.1%	17	539	KU977335	Fungal sp. SNB-LAP1-7-61 internal transcribed spacer 1...	523	linear
800.72	0	97.1%	8	530	KU977326	Fungal sp. SNB-LAP1-7-82 internal transcribed spacer 1...	523	linear

Bit-Score	E Value	Grade ▾	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
926.292	0	99.9%	21	524	JN638785	Aspergillus terreus strain IDR1100004782 internal transc...	505	linear
920.752	0	99.8%	35	537	KU319439	Aspergillus terreus strain K1SF-Pb-15 internal transcribe...	505	linear
920.752	0	99.8%	143	645	KP987087	Aspergillus hortai strain CBS 124230 18S ribosomal RNA...	505	linear
920.752	0	99.8%	26	529	KP175279	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3934 internal transcri...	505	linear
920.752	0	99.8%	31	534	KP175278	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3921 internal transcri...	505	linear
920.752	0	99.8%	32	535	KP175275	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2137 internal transcri...	505	linear
920.752	0	99.8%	29	532	KP175274	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2025 internal transcri...	505	linear
920.752	0	99.8%	29	532	KP175264	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM676 internal transcribe...	505	linear
920.752	0	99.8%	34	537	KP175263	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM673 internal transcribe...	505	linear
920.752	0	99.8%	35	538	KP175262	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM541 internal transcribe...	505	linear
920.752	0	99.8%	47	549	KP131620	Aspergillus terreus strain PWQ2409 isolate ISHAM-ITS_ID...	505	linear
920.752	0	99.8%	40	543	KM874780	Aspergillus terreus isolate ML3-1 18S ribosomal RNA gen...	505	linear
920.752	0	99.8%	166	668	KM491895	Aspergillus terreus 18S ribosomal RNA gene, partial sequ...	505	linear
920.752	0	99.8%	23	526	JQ988829	Aspergillus sp. SHW15 internal transcribed spacer 1, part...	505	linear
920.752	0	99.8%	21	523	FR837962	Aspergillus hortai 18S rRNA gene (partial), ITS1, 5.8S rRN...	505	linear
920.752	0	99.8%	26	528	EF567983	Aspergillus terreus strain WM 06.853 isolate ISHAM-ITS_I...	505	linear
920.752	0	99.8%	25	527	AJ001368	Aspergillus terreus 5.8 S rDNA and ITS1 and ITS2 spacers	505	linear
917.059	0	99.7%	72	576	HQ608043	Aspergillus terreus isolate CY229 18S ribosomal RNA gen...	506	linear
915.212	0	99.7%	50	552	LC057406	Aspergillus terreus genes for 18S rRNA, ITS1, 5.8S rRNA,...	505	linear
915.212	0	99.7%	50	552	KY425727	Aspergillus terreus strain E17F small subunit ribosomal R...	505	linear
915.212	0	99.7%	43	545	KY200574	Aspergillus terreus isolate G1 internal transcribed spacer...	505	linear
915.212	0	99.7%	60	562	KX462892	Uncultured fungus clone Asc21 18S ribosomal RNA gene,...	505	linear
915.212	0	99.7%	51	553	KX160451	Aspergillus sp. BAB-5682 18S ribosomal RNA gene, parti...	505	linear
915.212	0	99.7%	26	528	KX090420	Aspergillus terreus internal transcribed spacer 1, partial...	505	linear
915.212	0	99.7%	27	529	KU945875	Aspergillus terreus strain SQU-WT03 internal transcribed...	505	linear

Şekil 9. DNA dizi analizi biyoinformatik değerlendirmeler (devam)

Yerli Alfa-Amilaz Enzimi Üretimi İçin Yerli Fungus İzolasyonu, Makroskobik, Mikroskobik Tanımlaması, DNA Dizi Analizi ve Biyoinformatik Değerlendirmeler

Bit-Score	E Value	Grade ▼	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
959.531	0	99.9%	43	564	KU319439	Aspergillus terreus strain K15F-Pb-15 internal transcribe...	523	linear
959.531	0	99.9%	151	672	KP987087	Aspergillus hortai strain CBS 124230 18S ribosomal RNA...	523	linear
961.378	0	99.9%	34	556	KP175279	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3934 internal transcri...	523	linear
961.378	0	99.9%	39	561	KP175278	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3921 internal transcri...	523	linear
961.378	0	99.9%	40	562	KP175275	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2137 internal transcri...	523	linear
961.378	0	99.9%	37	559	KP175274	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2025 internal transcri...	523	linear
961.378	0	99.9%	37	559	KP175264	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM676 internal transcribe...	523	linear
961.378	0	99.9%	42	564	KP175263	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM673 internal transcribe...	523	linear
961.378	0	99.9%	43	565	KP175262	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM541 internal transcribe...	523	linear
959.531	0	99.9%	174	695	KM491895	Aspergillus terreus 18S ribosomal RNA gene, partial sequ...	523	linear
961.378	0	99.9%	31	553	JQ988829	Aspergillus sp. SHW15 internal transcribed spacer 1, part...	523	linear
959.531	0	99.9%	29	550	FR837962	Aspergillus hortai 18S rRNA gene (partial), ITS1, 5.8S rRN...	523	linear
959.531	0	99.9%	34	555	EF567983	Aspergillus terreus strain WM 06.853 isolate ISHAM-ITS_I...	523	linear
959.531	0	99.9%	33	554	AJ001368	Aspergillus terreus 5.8 S rDNA and ITS1 and ITS2 spacers	523	linear
957.685	0	99.8%	48	570	KM874780	Aspergillus terreus isolate ML3-1 18S ribosomal RNA gen...	523	linear
955.838	0	99.8%	80	603	HQ608043	Aspergillus terreus isolate CY229 18S ribosomal RNA gen...	524	linear
953.992	0	99.8%	58	579	LC057406	Aspergillus terreus genes for 18S rRNA, ITS1, 5.8S rRNA,...	523	linear
953.992	0	99.8%	58	579	KY425727	Aspergillus terreus strain E17F small subunit ribosomal R...	523	linear
953.992	0	99.8%	51	572	KY200574	Aspergillus terreus isolate G1 internal transcribed spacer...	523	linear
953.992	0	99.8%	68	589	KX462892	Uncultured fungus clone Asc21 18S ribosomal RNA gene,...	523	linear
953.992	0	99.8%	24	545	KX160451	Aspergillus sp. BAB-5682 18S ribosomal RNA gene, parti...	523	linear
953.992	0	99.8%	34	555	KX090420	Aspergillus terreus internal transcribed spacer 1, partial...	523	linear

Bit-Score	E Value	Grade ▼	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
959.531	0	99.9%	7	528	JN638785	Aspergillus terreus strain IDR1100004782 internal transcri...	523	linear
953.992	0	99.8%	21	541	KU319439	Aspergillus terreus strain K15F-Pb-15 internal transcribe...	523	linear
953.992	0	99.8%	129	649	KP987087	Aspergillus hortai strain CBS 124230 18S ribosomal RNA...	523	linear
953.992	0	99.8%	12	533	KP175279	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3934 internal transcri...	523	linear
953.992	0	99.8%	17	538	KP175278	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3921 internal transcri...	523	linear
953.992	0	99.8%	18	539	KP175275	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2137 internal transcri...	523	linear
953.992	0	99.8%	15	536	KP175274	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2025 internal transcri...	523	linear
953.992	0	99.8%	15	536	KP175264	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM676 internal transcribe...	523	linear
953.992	0	99.8%	20	541	KP175263	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM673 internal transcribe...	523	linear
953.992	0	99.8%	21	542	KP175262	Aspergillus sp. PE-2014 strain GMS41 internal transcribe...	523	linear
953.992	0	99.8%	33	553	KP131620	Aspergillus terreus strain PWQ2409 isolate ISHAM-ITS_ID...	523	linear
953.992	0	99.8%	26	547	KM874780	Aspergillus terreus isolate ML3-1 18S ribosomal RNA gen...	523	linear
953.992	0	99.8%	152	672	KM491895	Aspergillus terreus 18S ribosomal RNA gene, partial sequ...	523	linear
953.992	0	99.8%	9	530	JQ988829	Aspergillus sp. SHW15 internal transcribed spacer 1, part...	523	linear
953.992	0	99.8%	7	527	FR837962	Aspergillus hortai 18S rRNA gene (partial), ITS1, 5.8S rRN...	523	linear
953.992	0	99.8%	12	532	EF567983	Aspergillus terreus strain WM 06.853 isolate ISHAM-ITS_I...	523	linear
953.992	0	99.8%	11	531	AJ001368	Aspergillus terreus 5.8 S rDNA and ITS1 and ITS2 spacers	523	linear
950.298	0	99.7%	58	580	HQ608043	Aspergillus terreus isolate CY229 18S ribosomal RNA gen...	524	linear
948.452	0	99.7%	36	556	LC057406	Aspergillus terreus genes for 18S rRNA, ITS1, 5.8S rRNA,...	523	linear
948.452	0	99.7%	36	556	KY425727	Aspergillus terreus strain E17F small subunit ribosomal R...	523	linear
948.452	0	99.7%	29	549	KY200574	Aspergillus terreus isolate G1 internal transcribed spacer...	523	linear
948.452	0	99.7%	46	566	KX462892	Uncultured fungus clone Asc21 18S ribosomal RNA gene,...	523	linear
948.452	0	99.7%	47	567	KX160451	Aspergillus sp. BAB-5682 18S ribosomal RNA gene, parti...	523	linear

Şekil 9. DNA dizi analizi biyoinformatik değerlendirmeler (devam)

Yerli Alfa-Amilaz Enzimi Üretimi İçin Yerli Fungus İzolasyonu, Makroskobik, Mikroskobik Tanımlaması, DNA Dizi Analizi ve Biyoinformatik Değerlendirmeler

Bit-Score	E Value	Grade ▾	Hit start	Hit end	Name	Description	Sequence Le...	Topology
972.458	0	99.9%	2	530	JN638785	Aspergillus terreus strain IDR1100004782 internal transc...	530	linear
966.918	0	99.8%	16	543	KU319439	Aspergillus terreus strain K1SF-Pb-15 internal transcribe...	530	linear
966.918	0	99.8%	124	651	KP987087	Aspergillus hortai strain CBS 124230 18S ribosomal RNA...	530	linear
966.918	0	99.8%	7	535	KP175279	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3934 internal transcri...	530	linear
966.918	0	99.8%	12	540	KP175278	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM3921 internal transcri...	530	linear
966.918	0	99.8%	13	541	KP175275	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2137 internal transcri...	530	linear
966.918	0	99.8%	10	538	KP175274	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM2025 internal transcri...	530	linear
966.918	0	99.8%	10	538	KP175264	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM676 internal transcribe...	530	linear
966.918	0	99.8%	15	543	KP175263	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM673 internal transcribe...	530	linear
966.918	0	99.8%	16	544	KP175262	Aspergillus sp. PE-2014 strain GM541 internal transcribe...	530	linear
966.918	0	99.8%	28	555	KP131620	Aspergillus terreus strain PWQ2409 isolate ISHAM-ITS_ID...	530	linear
966.918	0	99.8%	21	549	KM874780	Aspergillus terreus isolate ML3-1 18S ribosomal RNA gen...	530	linear
966.918	0	99.8%	147	674	KM491895	Aspergillus terreus 18S ribosomal RNA gene, partial sequ...	530	linear
966.918	0	99.8%	4	532	JQ988829	Aspergillus sp. SHW15 internal transcribed spacer 1, part...	530	linear
966.918	0	99.8%	2	529	FR837962	Aspergillus hortai 18S rRNA gene (partial), ITS1, 5.8S rRN...	530	linear
966.918	0	99.8%	7	534	EF567983	Aspergillus terreus strain WM 06.853 isolate ISHAM-ITS_I...	530	linear
966.918	0	99.8%	6	533	AJ001368	Aspergillus terreus 5.8 S rDNA and ITS1 and ITS2 spacers	530	linear
963.225	0	99.7%	53	582	HQ608043	Aspergillus terreus isolate CY229 18S ribosomal RNA gen...	531	linear

Şekil 9. DNA dizi analizi biyoinformatik değerlendirmeler (devam)

Günümüzde hem biyoteknolojik potansiyelleri hem de termostabilite (sıcaklığa dayanıklılık) çalışmalarında kullanılmak üzere iyi bir model olmaları nedeniyle termofil (45-70 °C sıcaklık aralığında üreyebilen sıcak seven mikroorganizmalar) ve mezofil (20-45 °C sıcaklık aralığında üreyebilen ılık seven mikroorganizmalar (Madigan ve ark., 2009) mikroorganizmalardan amilaz enzimlerinin karakterize edilmesine verilen önem gittikçe artmaktadır. Protein mühendisliği çalışmalarında, termostabilite mekanizmaları kullanılarak alışılmamış daha termostabil (sıcaklığa dayanıklı) özellikte enzimlerin geliştirilmesi amacı ile çalışmalar yapılmaktadır. (Leveque ve ark., 2000). Yapılan çalışmaların ve araştırmaların çoğunun temelinde endüstrideki bu ihtiyaca cevap verebilmek için farklı kaynaklardan farklı özellikler gösteren temofil ve mezofil mikroorganizma izolatlarının tanımlanması ve stabil enzimlerin ortaya çıkartılması yatmaktadır (Haki ve Raksit, 2003). Ancak Bakteriyel amilazlara oranla Fungal amilazlarla yapılan çalışmalar oldukça yetersizdir.

Ülkemizde her yıl farklı endüstri sektöründe kullanılmak üzere yurt dışından oldukça yüksek

maliyette fungal amilaz enzimi ithal edilmektedir. Bu nedenle yerli ve milli enzim üretimine katkı sağlamak amacıyla laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen enzim ar-ge çalışmalarının pilot ölçeğe ve sonrasında endüstriyel ölçeğe taşınması gerekmektedir.

SONUÇ

Çalışmamızda gıda ve fırıncılık endüstrisinde önemi olan amilaz enziminin ticari boyutta yerli ve milli üretimine başlangıç oluşturulması amacıyla Afyon, Eskişehir, Uşak ve Ankara termal alanlarından 23 termotolerant yerli fungus izole edilmiştir. İzolatların makroskobik ve mikroskobik incelemeleri sonucunda yüksek amilaz üreten *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* ve *Trichoderma atroviride* türüne ait 6 izolatın tür teşhisi yapılmıştır.

Yerli fungus izolatlarının tanısına ilişkin makroskobik ve mikroskobik görüntüleri rapor edilmiştir.

Aspergillus niger, *Aspergillus terreus* ve *Trichoderma atroviride* izolatlarının fungus spesifik primerleri kullanılarak izolatların 18S rDNA ve ITS bölgeleri PCR amplifikasyonu ve

moleküler tanımlaması yapılmıştır. Web tabanlı BLAST analizleri ile karşılaştırılmıştır.

Moleküler karakterizasyon çalışması sonucunda klasik tanımlama ile moleküler tanımlamanın birbirini desteklediği görülmüştür.

Sonuç olarak, izolasyon, teşhis ve karakterizasyon çalışmalarının tümünde makroskobik ve mikroskobik tanımlamaların DNA düzeyinde moleküler karakterizasyon çalışmaları ile desteklenmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Tarım ve Orman Bakanlığı TAGEM/HSGYAD/16/A05/P01/103 No'lu Proje tarafından desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Barnett J and Hunter B, 1998. Illustrated Genera of Imperfect Fungi. American Phytopathological Society Press, St. Paul.

Cowan D, 1996. Industrial Enzyme Technology, TIBTECH, No. 14, 177-178.

Çetin ET, 1983. Endüstriyel Mikrobiyoloji, İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı, Bayda Yayın, I. Baskı, 2, 145-146.

Haki GD and Raksit SK. 2003. Developments in industrially important thermostable enzymes: a review Bioresource Technolog, 89: 17-34.

Hasenekoglu I, (1991). Toprak Mikrofungusları. Atatürk Üniversitesi yayınları No. 689 Erzurum.

Leveque E, Janecek S, Haye B and Belarbi A, 2000. Thermophilic archaeal amyolytic enzyme. Enzyme and Microbial Technology, 26: 3-14.

Madigan MT, Martingo J, (2009). Brock Mikroorganizmaların Biyolojisi. Palme Yayıncılık. ISBN: 6055829629.

Nguyen, QD, Rezessy-Szabo J.M., Claeysens M, Stals I, Hoschke A. 2002. Purification and characterization of amyolytic enzymes from thermophilic fungus *Thermomyces lanuginosus* strain ATCC 34626. Enzyme Microb. Technol. 3:345-352.

Pitt JI, (1979). The Genus *Penicillium* and its teleomorphic states *Eupenicillium* and *Talaromyces*. Academic Press London.

Sahnoun M, Bejara S, Sayari A, Triki MA, Kriaa M, Kammoun R, 2012. Production, purification and characterization of two alfa-amylase isoforms from a newly isolated *Aspergillus Oryzae* strain S2. Process Biochemistry 47 18–25.

Saleem 1, Mohsen KH, 2014. Ebrahim Science Direct Production of amylase by fungi isolated from legume seeds collected in Almadinah Almunawwarah, Saudi Arabia. Journal of Taibah University for Science 8 90–97

Ünal A, 2015. Production of α -amylase from some thermophilic *Aspergillus* species and optimization of its culture medium and enzyme activity. African Journal of Biotechnology, DOI: 10.5897/AJB2015.14924, 14(47): 3179-3183.

Verweij PE, Meis JFGM, van den Hurk P, Zoll J, Samson RA, Melchers WJG. 1995. Phylogenetic relationships of five species of *Aspergillus* and related taxa as deduced by comparison of sequences of small subunit ribosomal RNA. Med Mycol 33:185–90.

White TJ, Bruns T, Lee S, Taylor J, 1990. Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogenetics. In: Innis MA, Gelfand DH, Sninsky JJ, White TJ, editors. PCR meth appl. San Diego: Academic Press; p. 315–22.

Radikula ve Yerinde Kök Kesimi Uygulamalarının Siirt-Pervari Orijinli Ceviz Fidanlarında (*Juglans regia*) Bazı Fidan Kalite Özelliklerine Etkisi

Fatih TONGUÇ^{1*} Mehmet AYDIN²

ÖZET: Bu çalışma, Elazığ Orman İşletme Müdürlüğü, Altınova Orman İşletme şefliğine ait Orman Fidanlığında yetiştirilen Siirt-Pervari orjinli cevizlerde (*Juglans regia* L.) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ekim yastıklarına ekilen ve çimlenen tohumlarda radikula ve yerinde kök kesimi uygulamaları yapılarak fidan kalite özelliklerinden; fidan boyu (FB), kök boğazı çapı (KBCÇ), ana (AKS) ve yan kök sayıları (YKS) ile gürbüzlük indeksi (Gİ) üzerinde bu uygulamaların etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre; yerinde kök kesimi ve radikula kesimi yapılan fidanlar arasında FB, Gİ ve AKS bakımından istatistiki anlamda ($\alpha=0.001$) farklılıklar bulunmazken, kontrol grubundaki fidanlar, daha uzun boy büyümesi yaparak istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Fidanların KBCÇ ve YYS açısından radikula kesimi, yerinde kök kesimi ve kontrol grubu arasında istatistiki açıdan anlamlı ($\alpha=0.001$) farklılık bulunmamıştır. Fidanların anakök sayıları ise radikula ve yerinde kök kesimi yapılan gruplarda kontrol grubuna göre istatistiksel anlamda önemli ve 3 kat daha fazla bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Radikula kesimi, yerinde kök kesimi, *Juglans regia*, fidan morfolojik karakterleri

Effects of Radicle Pruning and Under Cutting on Seedling Quality Characteristics of Walnut (*Juglans regia*) Seedlings Collected From Siirt-Pervari

ABSTRACT: This study was carried out with Siirt-Pervari originated seedlings in Altınova forest state nursery of Elazığ Forest management directorate. The purpose of the study were to determine the effects of radicle pruning and under cutting on the seedlings at seedbeds in terms of seedling height, root collar diameter, primary and secondary root numbers and grade characteristics. According to the results of variance analysis; there was not any statistically significant difference ($\alpha=0.001$) between the application of under cutting and radicle pruning treatments in terms of seedling height, grade characteristics and primary root numbers. On the other hand, seedlings in the control group had higher shoot height growth. Moreover, there was not any significant difference ($\alpha=0.001$) about seedling shoot height growth and secondary root numbers among the application of under cutting, radicle pruning and control. Besides, the numbers of primary roots in the applications of radicle pruning and under cutting were statistically significant and 3 times higher than control group.

Keywords: Radicle cutting, under cutting, *Juglans regia*, seedling morphological characteristics

¹ Fatih TONGUÇ (Orcid ID: 0000-0002-0820-4820), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi, Isparta, Türkiye

² Mehmet AYDIN (Orcid ID: 0000-0003-4640-2972), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar: : Fatih TONGUÇ, e-mail: fatihtonguc@isparta.edu.tr

* Bu çalışma Mehmet AYDIN'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Türkiye ormancılığında son yıllarda gündemde tutulup, üzerinde önemle durulan konulardan birisi de kırsal kalkınmadır. Günümüzde ormancılık konusunda önemli değişiklikler gündeme gelmiş, ormancılığın yalnızca odun hammaddesi üreten bir kaynak olarak ele alınmaması gerektiği anlaşılmıştır. Zira, toplumun artan gereksinimlerinin karşılanması, birim alandan daha fazla ve değişik ürünler sağlanmasını gerekli kılmaktadır. Kırsal alan ekonomik faaliyetlere alternatifler üretilmesi amacıyla yapılan ağaçlandırma çalışmalarında meyve veren türlerin de kullanılmaya başlanması kırsal bölgelerde önemli hareketlenmelere neden olmuş, farklı gelir kaynakları vatandaşlarımıza sunulmuştur. Son yıllarda kırsal alanlarda ekonomik faaliyetlere alternatifler üretilmesi amacıyla yapılan özel ağaçlandırma çalışmalarında ceviz türünün daha geniş alanlarda yaygın olarak kullanılan türler arasında yer alması gerek odununun sanayideki önemi ve gerekse meyvesinin de değerli olmasından kaynaklanmaktadır.

Doğu Avrupa ile Batı ve Orta Asya'da doğal yayılış gösteren ceviz'in (*Juglans regia* L.) dünya üzerindeki yayılış alanı en az 3000 yıldır insan etkisiyle genişletilmiştir (Mapelli ve ark., 2018). Türkiye'de ceviz üretim miktarını arttırmak, ağaçlandırma çalışmalarında katma değeri yüksek meyveli çeşitlere yönelmek, kırsal alanda ekonomik faaliyetlerin çeşitlendirilmesinde imkân sağlamak, kırsalda yaşayan vatandaşlarımızın gelir seviyesini yükseltmek, geniş sahalarda ağaçlandırma çalışmaları yaparak kırsalda yeni iş imkânları ve fırsatları oluşturmak, düzenli ve dengeli beslenme için ceviz tüketimini arttırmak ve benzeri gayelerle Tarım ve Orman Bakanlığı son yıllarda ağaçlandırma çalışmalarında cevizle ilgili bir önem vermiştir (Anonim, 2015). Son yıllarda

Türkiye'de cevizle olan yoğun ilgi nedeniyle gerek özel ve gerekse kamu destekli yürütülen projelerle ceviz ağacı sayısı artmaktadır (Akça, 2012; Anonim, 2015). Cevizin değerli meyvesi yanında, derine giden kök yapısı, erozyona maruz çıplak sahalarda iyileştirilmesinde kullanılması ve dekoratif görünümü dolayısıyla da ağaçlandırma çalışmalarında tercih edilmektedir (Vahdati ve ark., 2018).

Türkiye'de ceviz türü kullanılarak özel ağaçlandırma yapılan sahalarda diğer türler kullanılarak yapılan ağaçlandırma çalışmalarına oranı %13'tür (Anonim, 2015). Bununla birlikte, ceviz ağaçlandırmalarında kullanılacak kaliteli fidanlar ile daha kısa sürede yüksek verim alınabilmesi mümkündür. Fidanların kalite sınıflarına ayrılmasında fidan boyu, fidan kök boğazı çapı veya bunların kombinasyonları kullanılmaktadır (Tonguç, 2009). Kök/gövde oranının da ihmal edilmemesi gereken bir kalite göstergesi olduğu, günümüz uygulamalarında da kolaylığı yönünden fidan kalite sınıflarında morfolojik özelliklerin daha çok tercih edilmektedir. Bu sebeple, kaliteli fidan yetiştirebilmek için, fidanın bazı morfolojik ve fizyolojik özellikleri üzerine etkisi olabilecek yetiştirme tekniklerinin türlere ve yerel yetiştirme koşullarına göre bilinmesi (Demircioğlu ve Ayan, 2004; Ayan ve ark., 2005; Yer ve Ayan, 2011), planlanması ve uygulanması gerekmektedir (Riley ve Steinfeld, 2005; Gezer ve Yücedağ, 2006). Kök boğazı çapı kalın ve yoğun kök sistemine sahip fidanlar elde edebilmek için ekim yastıklarında fidanların seyreltilmesi yanında yerinde kök kesimlerinin de yapılması gerekmektedir (Mexal, 1981). Yerinde kök kesimi, işlem yapılacak olan fidan türüne göre farklı sonuçlar verebilmektedir (Yıldız, 2005). Çöğürlerde 7 cm'den kök ucu kesilen bitkilerde gelişim parametrelerinin (gövde çapı, en uzun saçak kök uzunluğu, saçak kök sayısı ve yaprak sayısı) daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır (Yaviç ve ark., 2016). Fidan kalitesi

üzerinde etkili olan yerinde kök kesimi, sulama, gübreleme gibi kültürel işlemlerin zamanı, sıklığı ve şiddetinin tür ve fidanlık koşullarına göre tespit edilmesi gerektiği de ifade edilmektedir (Şevik ve ark., 2003; Demircioğlu ve ark., 2004; Avanoğlu ve ark., 2005; Ayan, 2007).

Bu çalışma, Elazığ Orman İşletme Müdürlüğü, Altınova Orman İşletme şefliğine ait Altınova Orman Fidanlığında gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullar altında ekim yastıklarına ekilen tohumlardan elde edilen ceviz çöğürlerine uygulanan radikula kesimi ile ekim yastıklarında gerçekleştirilen yerinde kök kesimi uygulamalarının sözkonusu fidanların; fidan boyu, kök boğazı çapı, ana ve yan kök sayıları ve fidanların kalite özellikleri arasında yer alan gürbüzlük indeksi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada; kullanılan ceviz tohumları Siirt-Pervari Orman işletme şefliği sınırları içerisinde yer alan farklı ağaçlardan ve ortalama 1300 m rakımdan toplatılmıştır. Toplanan tohumlar mantar zararına karşı FORTE tohum ilacı ile muameleye tabi tutularak ekim zamanına kadar Elazığ Orman Bölge Müdürlüğü, Elazığ Orman Fidanlık Müdürlüğü, Altınova fidanlığı deposunda bekletilmiştir.

Araştırmada radikula kesimi, yerinde kök kesimi ve kontrol grubu olmak üzere 3 farklı işlem ve her bir işlem de 4 tekrarlı olacak şekilde planlama yapılmıştır. Tohumların ekim yastığına ekilmesinde 5'li sıra ve sıra üzerindeki tohumlar arasında ise 20 cm aralık ve mesafe olacak şekilde ekim planı oluşturulmuştur. Tohum ekim mesafesi ile her ekim tavası (tekerrür) 3 m uzunluğunda, her ekim tavasısı arası ise 1 m boşluk olacak şekilde planlanmış ve bu plan sonucunda toplam 900 adet tohuma ve bu tohumların ekilmesi için ihtiyaç duyulan ekim

yastığı uzunluğunun ise 49 m olacağı hesaplanarak fidanlıkta yer ayrılmıştır.

Ekim yastıklarının hazırlanmasında traktör üç kez toprağı işlemeye hazır hale getirmekte, daha sonra ekim çizgilerini oluşturmakta ve son olarak ta yastık kenarlarını düzeltmek için çalışma yapmaktadır. Fidanlıkta diğer ekim yastıklarında uygulanan gübreleme oran ve miktarları metrekaşe başına yaklaşık 5.4 kg yanmış küçükbaş hayvan gübresi ile Diamonyum fosfat (DAP) taban gübresi şeklinde uygulanmıştır. Tohumlar 5 Kasım 2014 tarihinde oluşturulan ekim çizgileri üzerine 20 cm ara ile 5-7 cm derinliğe el yardımıyla gömülüp, üzerleri toprak ile kapatılmıştır. Tüm ekim yastıklarının üzerleri karga, sincap, fare vb. hayvan zararlarına karşı ağ file kapatılmıştır.

Ekilen tohumların toprak üstü sürgünleri belirginleşmeye başladığı zaman koruyucu örtü olarak kullanılan ağ fileler, Orman fidanlık şefliği rutin programları kapsamında kaldırılarak yastıkların üzerleri açılmıştır. Ekim yastıklarındaki fidanların su ihtiyacı mini spring sulama ile sağlanmıştır. Bu sistemde sulama programı ceviz bulunan alanlarda 3 günde bir 5-6 saat ve güneş batımından sonra olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ekim yastıklarına 15'er gün arayla olmak üzere toplam 2 defa sülfat gübrelemesi yapılmıştır. Yine Haziran ayından başlamak üzere her ay bir defa ve toplamda 3 kez kök geliştirme gübresi (20-20-0) ekim yastıklarına sulama suyu ile birlikte verilmiştir. Gübreleme ve sulama dolayısıyla fidanlıktaki toprak şartları iyileşmiş fakat yabancı otların hızlıca çoğalıp artmalarına da sebep olmuştur. Bu nedenle fidanların sökülmesine kadar geçen süre içerisinde Mayıs ayı ve Temmuz ayı başında olmak üzere iki defa ot alma işlemi de yapılmıştır.

Radikula (kökçük); mevsim şartlarına ve bölgesel özelliklerine bağlı olarak vejetasyon döneminin başlamasıyla tohumların patlayarak verdikleri ilk kök sürgünleri, yani kökçük

oluşumları olarak tanımlanmaktadır. Kökçük oluşumlarının bölgeden bölgeye farklılık arz etmesi ve aynı zamanda mevsimsel değişimlerden dolayı, Mart ayının ilk haftasından itibaren kökçük oluşumlarının olup-olmadığı kontrol edilmiştir. Tohumların büyük çoğunluğunun patlamasının dolayısıyla -kökçük oluşumu- Mart ayının 3. haftası içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. İlgili parseller üzerindeki ağ fileler açılarak sırası ile her tohum, ucu çatallı olan çapa yardımı ile yerinden sökülerek çıkarılmış ve oluşan sürgünler maket bıçağı yardımı kesilmiştir. Kökçük kesim işlemi tamamlanan tohumlar yeniden yerlerine ekilerek üzerleri kapatılmıştır. Tüm işlemlerden sonra her parselin üzeri ağ file kapatılarak zararlılara karşı önlem alınmıştır

Temmuz ayının ikinci haftasında yerinde kök kesimi işlemi yapılmıştır. Kök kesme bıçağı traktöre bağlanarak çalışma yapılacak parsellerin bulunduğu alana gelinmiştir. Daha sonra ilgili her deneme parselleri başlangıçlarında bulunan parseller arası bırakılan 1m boşluk olan bölümden kök kesme bıçağı 30 cm derinliğe toprağa sürülerek fidanların olduğu parsel tabanından ilerleyip, bir sonraki parsel arası boşluktan bıçak yüzeye çıkartılarak yerinde kök kesme işlemi tamamlanmıştır.

Tüm kontrol parsellerinde tohumların ekilmeden önce toprak işleme, çimlenmelerden sonraki sulama, gübreleme, ot alma ve çapalama gibi işlemler diğer radikula ve yerinde kök kesimi yapılan parsellerde olduğu gibi uygulanmıştır.

Fidanların sökülme işlemleri 2015 yılı Aralık ayı ortasında yapılmıştır. Söküm işlemlerine başlamadan önce 12 parselin tamamında 30 cm derinlikten fidanların kolayca çıkarılabilmesi amacıyla alttan kök kesimi yapılmıştır. Alttan kök kesme işlemi sonrası 1. nolu parselden başlanarak her bir fidan teker teker el ile çekilerek topraktan sökülmüş, sökülen fidanlar numaralandırılmıştır. Her bir

fidanın fidan boyu (FB) metre ile (cm), kök boğaz çapı (KBC) kumpas yardımı ile (mm) olarak ölçülmüş, her bir fidanın ana kök sayısı (AKS) ve yan kılcal kök adetleri (YKS) ise sayılarak her fidana ait ölçüm karnesinde ilgili hanelere işlenmiştir. Fidan boyu (FB) değerinin kök boğazı çapına (KBC) oranı hesaplanarak gürbüzlük indisi (Gİ) hesaplanmıştır. Temmuz ayının ikinci haftasında yerinde kök kesimi işlemi yapılmıştır.

Elde edilen bütün veriler daha sonra istatistiksel analize tabi tutularak Minitab programında değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda yapılan basit varyans analizi (ANOVA) sonucuna göre farklılıkların olup olmadığı belirlenmiştir. Farklılıkların belirlendiği işlemler arasındaki farklılıkların tespitinde Tukey testinden faydalanılmıştır. Ölçülen değerler ve işlemler arasındaki ilişkiler basit doğrusal regresyon analizi ile de incelenmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

ANOVA ve Tukey testi sonuçlarına ait FB, KBC, Gİ, AKS ve YKS'ye ilişkin minimum, maksimum, ortalama değerler, önem düzeyi ve ortalamalar arasındaki farklılıklar hangi işlemler arasında belirlendiğini gösteren değerlere ait sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. FB ile parsellerde uygulanan yerinde kök kesimi, radikula kesimi ve kontrol işlemleri arasında ANOVA sonuçlarına göre istatistiksel olarak ($p<0.001$) önemli farklılıklar belirlenmiştir. İşlemler arasındaki farklılıkları ortaya koymak amacıyla Tukey testi yapılmıştır. FB değerleri, yerinde kök kesimi yapılan parselde ortalama 20.80 cm ve radikula kesimi yapılan parselde 20.58 cm olarak aynı homojen grupta yer almakla birlikte, kontrol parselinde ortalama FB 24.39 cm olarak ve istatistiki olarak farklı bulunmuştur. Yerinde kök kesimi ve radikula kesimi FB değerlerine negatif yönde etkilerken, kontrol parsellerinde daha yüksek FB değerleri

tespit edilmiştir (Çizelge 1). Oluşturulan modele göre FB değişimin (farklılıkların) %70'i bağımsız değişkenler tarafından açıklanmıştır ($R^2:70.89\%$). Fidanların kök boğazı çapına (KBÇ) ait minimum, maksimum ve ortalama değerler işlemlere göre Çizelge 1'de verilmiştir.

Uygulanan basit varyans analizi sonucuna göre $\alpha=0.456$ olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle, yerinde kök kesimi (17.66 cm), radikula kesimi (16.97 cm) ve kontrol (16.77 cm) uygulamalarının fidanların KBÇ değerleri üzerine etkisi olmamıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Uygulanan işlemler ve gruplar arasındaki ilişkiler

Ölçülen değerler		Kontrol	Yerinde Kök kesimi	Radikula kesimi	Önem düzeyi
FB (cm)	Minimum	22.93	19.34	19.20	.000*
	Maksimum	25.85	22.26	22.04	
	St. Sapma	1.84	1.04	0.75	
	Ortalama	24.39 a	20.80 b	20.58 b	
KBÇ (mm)	Minimum	15.59	16.47	15.69	0.456**
	Maksimum	17.95	18.84	18.05	
	St..Sapma	1.52	0.86	0.47	
	Ortalama	16.77 a	17.66 a	16.87 a	
Gİ	Minimum	14.17	11.41	12.07	0.000*
	Maksimum	15.15	12.38	13.05	
	St. Sapma	0.40	0.08	0.63	
	Ortalama	14.66 a	11.90 b	12.56 b	
AKS (adet)	Minimum	0.78	2.99	2.64	0.000*
	Maksimum	1.33	3.53	3.18	
	St. Sapma	0.05	0.08	0.41	
	Ortalama	1.06 b	3.26 a	2.91 a	
YKS (adet)	Minimum	13.08	13.48	8.56	0.152**
	Maksimum	21.15	21.56	16.64	
	St. Sapma	4.57	1.87	3.72	
	Ortalama	17.12 a	17.52 a	12.60 a	

Aynı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir

FB: Fidan boyu, KBÇ: Kök boğazı çapı, Gİ: Gürbüzlük indeksi, AKS: Ana kök sayısı, YKS: Yan kök sayısı

Gürbüzlük indeksine (Gİ) ilişkin fidanların minimum, maksimum ve ortalama değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Uygulanan ANOVA sonucuna göre işlemler arasında istatistiki bakımdan anlamlı ($\alpha=0.001$) sonuçlar elde edilmiştir. Tukey testi sonuçlarına göre yerinde

kök kesimi ve radikula kesimi arasında Gİ bakımından aynı grupta yer almaktadır (Çizelge 1). Modele göre Gİ farklılıkların %90.84'ü (R^2) bağımsız değişkenler tarafından açıklanmıştır. Ana kök sayısı (AKS)'na ait fidanların minimum, maksimum ve ortalama değerleri ve

farklı uygulamaların sonuçları Çizelge 1’de sunulmuştur. Çalışma sonucunda; yapılan ANOVA sonucuna göre işlemler arasında istatistiki açıdan ($\alpha=0.001$) önemli farklılıklar bulunmaktadır. Farklılıkların tespitine yönelik uygulanan Tukey testine göre; AKS değerleri yerinde kök kesimi ve radikula kesimi AKS değerlerinden farklıdır. Yerinde kök kesimi ve radikula kesimi arasında AKS bakımından aynı grupta yer almaktadır (Çizelge 1). AKS değişiminin %95.61’ü (R^2) bağımsız değişkenler tarafından açıklanmıştır.

Fidanlara ait minimum, maksimum ve ortalama yan kök sayısı (YKS) değerleri ile kontrol, yerinde kök kesimi ve radikula kesimine ilişkin uygulamalara ait veriler Çizelge 1’de verilmiştir. ANOVA sonucuna göre kontrol, yerinde kök kesimi ve radikula kesimi uygulamalarının arasında istatistiki açıdan önemli ($\alpha=0.001$) herhangi bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 1). YKS ait farklılıkların %34.21’i bağımsız değişkenler tarafından açıklanmıştır (R^2).

Bu araştırmada radikula kesimi ile ilgili elde edilen sonuçlar Tilki ve Alptekin (2006) ve Çalikoğlu ve ark., (2007) tarafından yapılan araştırma sonuçları ile farklılık göstermektedir. Tilki ve Alptekin (2006), Kasnak meşesinde (*Quercus vulcanica*) radikula kesiminin fidanların yaşama, fidan boyu ve kök boğazı çapına herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Bu çalışma da cevizde radikula ve kök kesimi FB üzerinde ise farklılığa neden olmuştur. Çalikoğlu ve ark., (2007), Doğu kayını (*Fagus orientalis* Lipsky.) tohumlarını çimlendirmiş ve radikula kesimi yapmıştır. 1 yaşındaki fidanların radikula kesimi işleminin kontrol işlemine göre; FB, taze gövde ağırlığı ve kuru gövde ağırlığını istatistiksel olarak etkilemediği belirlenmiştir. Barden ve Bowersox (1989), Kırmızı Amerikan Meşesi (*Quercus rubra*) çimlenmiş palamutların radikula kesimi yapılanların ekilmesi ile yetiştirilen 1 yaşındaki

bitkilerde FB ortalamasının 23.0 cm olduğunu belirtmişlerdir. Fidan boylarının radikula kesimi yapılmadan ekilmiş tohumlardan yetişmiş fidanların boylarından (ortalama: 23.6 cm) ise bir miktar kısa olduğunu, fakat bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olmadığını belirtmişlerdir. Bonner (1982), *Quercus shumardii* ve *Quercus falcate* var. *pagodaefolia* da radikula kesiminin fidan boyu (FB) üzerinde bir etkisinin olmadığını belirtmektedir. Yine benzer şekilde Riedacker ve Poda (1977)’da, Avrupa kayınında (*Fagus sylvatica*) yaptıkları çalışmada, turba ortamında 1 yıllık kökçüğü koparılan tohumlardan oluşan FB değerlerinin kontrol gurubunda yer alan fidan boyuna göre daha kısa olduğunu tespit etmişlerdir. Ertaş (2001), radikula kesiminin sapsız meşede (*Quercus petraea* Lieb) AKS ve kök yüzeyini kesim yapılmayan (kontrol) uygulamasına göre iki kat daha fazla artırdığını ifade etmektedir. Benzer sonuçlar Devine ve ark., (2009), tarafından da teyit edilmiştir. Devine ve ark., (2009), tüplü olarak yetiştirilen 1 yaşındaki Oregon ak meşesinde (*Quercus garryana* Dougl. Ex. Hook.) radikula kesiminin fidanların KBC, FB ve fidanların kuru ve yaş ağırlıklarına herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmiştir. Bununla birlikte, kontrol uygulamalarına göre daha fazla sayıda ana kök sayısının çevre koşullarının olumsuz olduğu yetişme ortamlarında bir avantaj olabileceğini, fidanların arazi başarı şanslarının fazla olabileceğini ifade etmektedir.

Barden ve Bowersox (1989), yerinde kök kesimi uygulamalarının fidan boyu ve kök boğazı çapına etkisinin az olduğunu fakat kök morfolojisine olan etkisinin daha fazla olduğunu belirtmektedir. Tilki ve Alptekin (2006), kasnak meşesinde de benzer sonuçlar tespit etmiştir. Bununla birlikte, radikula kesiminin kök boğazı çapı ve fidanların yaşam yüzdeleri üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada yerinde kök kesimi yapılan parselde

(ortalama KBC 17.66 mm), radikula kesimi ve kontrol parsellerine göre biraz daha yüksek, fakat istatistiki bakımdan önemsiz değerler elde edilmiştir. Schultz ve Thompson (1996), meşelerde ekim yastıklarında 15-20 cm yerinde kök kesimi uygulamalarının kök sayılarını arttırdığını, bunun da dikim alanlarında yaşama ve fidan büyümesini doğrudan etkilediğini ifade etmektedir.

Gürbüzlük indeksi (Gİ) fidan kalite sınıflamasında gövde/kök oranından sonra kullanılan ikinci katlılık kriteridir (Yahyaoglu, 1986). Gİ arazide ve özellikle toprak neminin kritik düzeyde olduğu kurak alanlarda dikilen fidanların yaşama oranlarını belirleyen bir faktördür (Duddles ve Landgren, 1993). Bu çalışmada kontrol parselinde fidan gürbüzlük indeksi (Gİ) değeri (ortalama 14.66) radikula kesimi ve yerinde kök kesimi yapılan parsellere oranla (ortalama 12.56 ve 11.90) istatistiki bakımdan farklı ve daha yüksek olarak belirlenmiştir. Barden ve Bowersox (1989), Gİ'nin geniş yapraklı ağaçlarda dikim başarısını pozitif yönde etkileyen faktörlerin başında yer aldığını ifade etmektedir. Ayrıca, dikimlerden sonra yavaş büyüme ve düşük yaşama oranının kök sisteminin zayıf olmasından kaynaklandığını belirtmektedir. Tsakalimi ve ark., (2005), dikim çalışmalarında çevre faktörlerinin elverişsiz olduğu ortamlarda gürbüzlük indeksinin önemli olduğunu ifade etmektedir.

Bu çalışmada, ana kök sayısı (AKS), yerinde kök kesimi ve radikula kesimi yapılan parsellerde kontrol parsellerine kıyasla 3 kat daha fazla bulunmasına rağmen yan kök sayısı (YKS) değerleri arasında uygulamalarda herhangi bir farklılık tespit edilmemiştir. Benzer sonuçlar Barden ve Bowersox, (1989), tarafından *Quercus rubra* ve *Quercus hartwissiana* türlerinde yapılan çalışmada da ana kök sayısının 4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Fidanların ekim yastıklarından sökülmesi sırasında fidanların köklerinin bir

kısmı koparak toprakta kalmaktadır. Bununla birlikte yerinde kök kesimleri yapılan fidanlarda daha fazla sayıda ana kök (AKS) oluşmakta ve söküm esnasında da daha az zarar görmektedir. Ana kök sayısının fazla olması fidanların arazide dikilmelerinden sonraki başarı şanslarını arttıracaktır. Her ne kadar Gürbüzlük indeksi (Gİ) fidan kalite sınıflamasında öne çıkmakta ise de, fidan ana kök sayılarının önemi özellikle çevre koşullarının olumsuz olduğu kurak, verimsiz ve çorak alanlarda kök yoğunluğundan dolayı önem kazanmaktadır. Tilki ve Alptekin (2006), fidanlarda yüksek ana kök sayısı (AKS) değerinin fidanların toprak nemi ve besin maddelerini emmesi için daha fazla kök yüzey alanı sağladığı ve fideler üzerinde bir avantaj sağlayabileceğini belirtmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada radikula kesimi, yerinde kök kesimi ve kontrol işlemlerinin fidanların bazı morfolojik karakterleri üzerine etkileri olduğu belirlenmiştir. Radikula ve yerinde kök kesim işlemleri fidan boyu (FB) üzerine herhangi bir etkisi olmayıp, kontrol grubunda yer alanlara göre daha kısa FB gelişimi yapmıştır. Kök boğazı çapı (KBC) bakımından tüm uygulamalar arasında herhangi bir fark tespit edilmemiştir. Gürbüzlük indeksi (Gİ) kıyaslamasında kontrol grubu, radikula ve yerinde kök kesimi yapılan gruptan farklılık göstermiştir. En büyük farklılık ise fidanların ana kök sayıları (AKS) değerlerinde belirlenmiştir. Radikula ve yerinde kök kesimi yapılan grubun AKS değeri kontrol grubuna göre 3 kat daha fazla olmuştur. Yan kök sayısı (YKS) bakımından tüm gruplar homojen dağılım göstermiş diğer bir ifade ile gruplar ve uygulamalar arasında belirgin önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Fidanlarda uygulanan radikula kesimi ve kök kesiminin ana kök sayısı (AKS) değerinde neden olduğu olumlu artış, Akdeniz havzasında sıkça görülen kuraklığa meyilli arazilerde ya da

vejetasyon yapısı bozulmuş bölgelerde yapılacak gerek özel ve gerekse kamu ağaçlandırma çalışmalarında kullanılan ceviz fidanların büyüme ve gelişmesine olumlu etki yapacaktır. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere göre; fidanların ana kök sayısında (AKS) değerlerindeki artış, diğer bir ifade ile fidan kök yüzeyi yoğunluğunun fidanların ilk dikim yıllarından itibaren topraktan daha fazla su ve mineral madde alımına olumlu fayda sağlayacağı, bu nedenle büyüme ve gelişmenin ilerleyen yıllarda ana kök sayısı (AKS) değeri daha düşük fidanlara göre daha belirgin olarak ortaya çıkacağı belirtilebilir.

KAYNAKLAR

- Akça Y, 2012. Ceviz Yetiştiriciliği. Uyum Ajans, 328s. Ankara-Türkiye.
- Anonim, 2015. Orman Genel Müdürlüğü (OGM) Ceviz Eylem Planı (2012-2016), <https://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/yayinlar/ceviz%20eylem%20plan%C4%B1.pdf> (Erişim Tarihi:24.12.2018).
- Avanoğlu B, Ayan S, Demircioğlu N, Sivacioğlu A, 2005. Kastamonu-Taşköprü Orman Fidanlığında Üretilen 2+0 yaşlı Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe.) Fidanlarının TSE Normlarına Göre Değerlendirilmesi. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2: 73-83.
- Ayan S, 2007. Containerised Seedling Propagation, 7th Section. (Eds: Yahyaoğlu Z, Genç M.) Seedling Standardization: Quality Seedling Propagation and Principals of Seedling Qualification Norms. Publication of Suleyman Demirel University, 75: 301-352, Isparta.
- Ayan S, Feyzioğlu F, Demircioğlu N, Aksu V, 2005. Growth Periods of Oriental Spruce Seedlings (*Picea orientalis* Link.) in the Ecological Conditions of Trabzon-Of Forest Nursery. Symposium on Spruce (Trabzon-Türkiye), pp: 437-445.
- Barden CJ, Bowersox WT, 1989. The Effect of Root Pruning Treatments on Red Oak Seedling Root Growth Capacity. 7th. Central Hardwoods Forest Conference, (Eds: Rink G, Budelsky CA). Carbondale (Illinois - USA), March 5-8, 1989, pp: 115-119.
- Bonner FT, 1982. The Effect of Damaged Radicles of Presprouted Red Oak Acorns on Seedling Production. Tree Planters' Notes, 33(4): 13-15.
- Çalikoğlu M, Çalışkan S, Yılmaz M, Dirik H, 2007. Çimlenmiş Doğu Kayını (*Fagus orientalis* Lipsky) Tohumlarının Kökçüklerinin Koparılarak Ekilmesinin Bazı Fidan Karakteristiklerine Etkisi. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi. Seri A, Cilt 57, No 1.
- Demircioğlu N, Ayan S, Avanoğlu B, Sivacioğlu A, 2004. The Evaluation of 2+0-Year Old Scotch Pine (*Pinus sylvestris* L.) Seedlings Produced in Kastamonu-Taşköprü Forest Nursery According to the Norms of Turkish Standards Institution. Journal of Engineering, Faculty of Engineering, Pamukkale University. 2(10): 243-251.
- Demircioğlu N, Ayan S, 2004. Growth Periods of Scotch Pine Seedlings (*Pinus sylvestris* L.) in the Ecological Conditions of Kastamonu-Taşköprü Forest Nursery, 5th National Congress on Ecology and Environment, Nature and Environment, Bolu, 2004, pp: 107-114.
- Devine W, Harrington CA, Southworth D, 2009. Improving Root Growth and Morphology of Containerized Oregon White Oak Seedlings. Tree Planters' Notes. 53(2): 29-34.
- Duddles RE, CG, Landgren, 1993. Selecting and Buying Quality Seedlings. Oregon State University, Woodland workbook. Reforestation Extension Circular, EC 1196.
- Ertuş A, 2001. Effect of Radicle Clipping on Sessile Oak (*Quercus petraea* Lieb.) Seedling's Rootsurface Area and Number of Toproots. Study, Conservation and Utilisation of Forest Resources. Proceedings of the Third Balkan Scientific Conference, Sofia October 2-6, 2001, pp: 159-164.

- Gezer A, Yücedağ C, 2006. Orman Ağaçları Tohumları ve Tohumdan Fidan Yetiştirme Tekniği Ders Kitabı. SDÜ Orman Fakültesi Yayın No:56. Isparta-Türkiye.
- Mapelli S, Pollegioni P, Woeste KE, Chiocchini F, Lungo SD, Olimpieri I, Tortolano V, Clark J, Hemery GE, Malvolti ME, 2018. Spatial Genetic Structure of Common Walnut (*Juglans regia* L.) in Central Asia. *Acta Horticulture*. 1190: 27-34.
- Mexal JG, 1981. Seedling Bed Density Influences Seedling Yield and Performance (*Pinus taeda*, *Pinus elliottii*). *Proceedings of Southern Nursery Conference* (Eds. C.W. Lantz). USDA Technical Publication SA-TP17, pp: 89-95.
- Riedacker A, Poda U, 1977. Les Systemes Racinaires De Jeunes Plants De Hetre Et De Chene. 1. Modification De Leur Morphogenese Pardecapitation D'extremites De Racines Et Consequences Pratiques. *Annales-des-Sciences-Forestieres*, 34 (2): 111-135.
- Riley L, Steinfeld D, 2005. Effects of Bare Root Nursery Practices on Tree Seedling Root Development: An Evaluation of Cultural Practices at J. Herbert Stone Nursery. *New Forests*, 30: 107-126.
- Schultz RC, Thomson JR, 1997. Effect of Density Control and Undercutting on Root Morphology of 1+0 Bareroot Hardwood Seedlings: Five-Year Field Performance of Root-Graded Stock in The Central USA, *New Forests*, 13(1-3): 301-314.
- Şevik H, Ayan S, Demircioğlu N, Sivacioğlu A, 2003. The Evaluation of Bare-rooted and Broad-leaved Forest Tree Seedlings Grown in Gököy Forest Nursery (Province of Kastamonu) According to the Norms of Turkish Standards Institution, *Journal of Forestry Faculty of Gazi University*. 3(2): 233-245.
- Tsakaldimi M, Tsitsoni T, Ganatsas P, Zagas T, 2009. A Comparison of Root Architecture and Shoot Morphology Between Naturally Regenerated and Container-Grown Seedlings of *Quercus ilex* Plant and Soil, 324: 103-113.
- Tonguç F, 2009. Effects of Seedbed Density on *Pinus elliottii* Seedlings Under Simulated Greenhouse Conditions. *Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 10 (2): 93-99.
- Tilki F, Alptekin CÜ, 2006. Germination and Seedling Growth of *Quercus vulcanica*: Effects of Stratification, Desiccation, Radicle Pruning, and Season of Sowing. *New Forests*, 32 (3): 243-251.
- Vahdati K, Sarikhani Khorami S, Arab MM, 2018. Walnut: A Potential Multipurpose Nut Crop for Reclaiming Deteriorated Lands and Environment. *Acta Horticulture*. 1190: 95-100.
- Yahyaoglu Z, 1986. Fidan Standardizasyonu Ders Notları, KTÜ Orman Fakültesi, Yayın No: 43, s.109, Trabzon-Türkiye.
- Yaviç A, Doğan A, Kazankaya A, Encü T, 2016. Van Gölü Havzası, Farklı Lokasyolardan Alınan Ceviz Tohumlarında Çimlenme Sonrası Yerinde Kök Kesimi Uygulamasının Çöğür Gelişimi Üzerine Etkisi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(4): 621-631.
- Yer EN, Ayan S, 2011. Growth Stages of Bare Rooted Seedlings of Taurus Cedar and Anatolian Black Pine in Eskişehir Forest Nursery Conditions, *Kastamonu University, Journal of Forestry Faculty*, 11(2): 219-227.
- Yıldız D, 2005. Bazı Yetiştirme Tekniklerinin Toros sediri (*Cedrus libani* A.)'nın Fidan Morfolojisine Etkisi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).

Peyzaj Mimarlığı Bölümü Öğrencilerinin Dış Mekan Rekreasyon Eğilimleri: Akdeniz Üniversitesi Örneği

Sibel MANSUROĞLU^{1*}, Veysel DAĞ¹

ÖZET: Bireylerin fiziksel ve psikolojik sağlıkları ile sosyal ilişkilerinin gelişmesi, bireysel ve/veya grup halinde katıldıkları rekreasyon etkinliklerine bağlıdır. Bu çalışmada eğitim-öğrenim dönemlerinin belli bir bölümünde rekreasyon ile ilişkili dersler alan, Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü lisans öğrencilerinin dış mekan rekreasyon faaliyetlerine yaklaşımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. 150 öğrenci ile yapılan anket çalışması sonucunda öğrencilerin en fazla katıldıkları etkinliklerin yürümek, bisiklet sürmek ve yüzmek olduğu, rekreasyon etkinliklere katılmama nedenlerinin başında ise zaman yetersizliğinin geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar ışığında peyzaj mimarlığı öğrencilerinin rekreasyon eğilimlerinin arttırılması için yapılabilecek bazı öneriler geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rekreasyon, Serbest zaman, Akdeniz Üniversitesi, Antalya

Outdoor Recreation Tendencies of Landscape Architecture Students: Case of Akdeniz University

ABSTRACT: The development of social relations with the physical and psychological health of individuals on their participation in recreational activities as a group. In this study, it is aimed to determine the approaches of the undergraduate students of Akdeniz University Faculty of Architecture Department of Landscape Architecture to outdoor recreation activities, which have taken some courses related of recreation in a certain part of the education term. As a result of the survey conducted with 150 students, it was concluded that the activities attended by the students were too much for walking, cycling and swimming, and lack of time was the beginning of the reasons for not participating in recreational activities. Some suggestions have been developed obtained all the results that can be done to improve their recreation in the light of the trend of landscape architecture students.

Key Words: Recreation, leisure time, Akdeniz University, Antalya

¹ Sibel MANSUROĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3451-3069), Veysel DAĞ (Orcid ID: 0000-0002-2111-7756), Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Antalya, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Sibel MANSUROĞLU, e-mail:smansur@akdeniz.edu.tr

Geliş tarihi / *Received*:06.12.2018
Kabul tarihi / *Accepted*:07.03.2019

GİRİŞ

Endüstri devrimi ile birlikte yaşanan teknolojik gelişmeler, insanların serbest zaman ve gelir düzeylerini artırarak, yaşam şekillerini etkilemiştir. Hareketli ve yoğun kent yaşamı insanları gün içerisinde serbest zamanlarında, dinlenmek, eğlenmek ve spor amacı ile gönüllü katıldıkları rekreasyon faaliyetlerine yöneltmiştir. Rekreasyonun turizmden ayrıldığı noktalardan biri faaliyet alanında geceleme yapılmaması (Neuvonen ve ark., 2007), bir diğeri ise etkinliğin çeşidinden ziyade üstlenilen tutumdur (Clawson ve Knetch, 1966). Colton (1987)'a göre rekreasyon iyi olma ve duygusal olarak rahatlama arzusundan doğan bir durum olduğundan, herhangi bir fiziksel veya sosyal aktiviteden bağımsız değerlendirilebilir (ABD İçişleri Bakanlığı, 1979).

İş hayatında yaşanan değişimler ve teknoloji baskısı, stres ve hareketsiz yaşam tarzları sağlıksız yaşam koşullarının oluşmasına neden olmaktadır (Mannell, 2007). Serbest zamanların doğru değerlendirilmesinin insan sağlığına potansiyel katkısı vardır (Bailey ve Fernando, 2012; Heo ve ark., 2012). Aktif yaşamı teşvik ederek, hareketsizlik ve obezite gibi sorunların önlenebileceği (Godbey ve ark., 2005; Henderson ve Bialeschki, 2005) ve gençlerin psikolojik, zihinsel ve fiziksel gelişimlerine katkı sağladığı yönünde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Rapley, 2003; Iso-Ahola ve Mannell, 2004). Günümüz insanının ihtiyaç duyduğu rekreasyon faaliyetleri, Schwilgin (1974)'e göre aktif (futbol, tenis, golf, yüzme, tırmanma, at binme, kamp yapmak) veya pasif (piknik yapmak, balık tutmak ile hayvanat bahçeleri, arboretumlar ve botanik bahçelerini ziyaret etmek) olarak tanımlanmaktadır (Mansuroğlu, 2002). Neuvonen ve ark. (2007)'a göre dış mekan rekreasyon faaliyetleri kişinin erişiminde sorun yaşamadığı uzaklıktaki doğal bir ortamda, doğa ile temas ve fiziksel egzersiz için olanaklar sunmalıdır (Hansen-Moller ve

Oustrup, 2004). Erişimi kolay alanların estetik ve güvenli olması, açık hava rekreasyonunun kalitesi ve beklentiyi karşılaması üzerinde etkilidir. Rekreasyondan olumlu etki sağlama, katılımın sık ve yeterince uzun olmasına bağlıdır (Neuvonen ve ark., 2007). Ayrıca rekreasyon bireyin ihtiyaçlarına cevap vermeli ve ihtiyaçları karşılamadaki engelleri dikkate almalıdır. Dış mekan rekreasyon aktiviteleri, ormanlar, göller ve su yolları, kırsal parkurlar, tabiat ve milli parklar, dağlık arazi ve yaban hayatı alanları gibi kişisel gelişim ve yaratıcı olmayan yollarla öğrenmeye olanak sağlayan yerlerde gerçekleştirilebilir. Doğa gerçek ya da görünür bir risk, günlük yaşamın rutinlerinden ayrı ve alışılmamış bir fiziksel ortam, estetik ve ruhsal özellikler ile fiziksel ve duygusal zorluklar sunar. Bu nedenle rekreasyon faaliyetleri, dış ortam veya faaliyete bağlı olarak özel bilgi, beceri ve yetenek gelişimini desteklerken (McKenzie, 2000; Ewert ve Sibthorp, 2014), bireyin kendine ve başkalarına olan güven, beceri ve yetenekler konusunda deneyim kazanmasını da sağlar (D'Amato ve Krasny, 2011).

Günümüzde üniversite gençleri küçük yaşlardan itibaren teknolojinin etkisiyle yaşamlarında bireyselleşmeye başlamıştır. Gauché (2006), öğrencilerde dönemsel oluşan baskı ve kaygılar ile sağlıksız yaşam tarzlarına bağlı stres ve tükenmişlik durumlarının, üniversite yöneticilerinde endişe yarattığını belirtmiştir. Birçok araştırma müfredat dışı rekreasyon faaliyetlerinin öğrenci stresini ve tükenmişliği azaltabileceğini göstermektedir (Gauché, 2006; Tsigilis ve ark., 2009, Henchy, 2011). Rekreasyon etkinliklerine katılım, öğrencilerin yaşam memnuniyetini ve akademik başarılarını artırmaktadır (Ellis ve ark., 2002; Henchy 2011). Üniversiteler, öğrencilerin daha aktif olmalarını ve hayatlarının geri kalanı için sağlıklı bir yaşam tarzına yatırım yapmalarını desteklemek için yerleşke içi dinlenme, eğlenme

ve spor amaçlı tesis kurmakta ve etkinlikler düzenlemektedirler (Leslie ve ark., 2001). Ülkemizde üniversitelerin tabii olduğu Yükseköğretim Kanunu (1981) ve Yüksek Öğrenim Kredi ve Yurtlar Kurumu Kanunu (1961)'nda öğrencilerin sosyal ihtiyaçlarının karşılanması için olanaklar yaratılması gerekliliği üzerinde durulmuştur. Bu kanunlara dayanarak üniversitelerde rekreasyon etkinliklerine yönelik kulüp ve topluluklarla çeşitli olanaklar sunulmaktadır.

Üniversiteler, her açıdan topluma yararlı ve mesleklerinde iyi yetişmiş bireyler yetiştirmeyi hedefleyen kurumlar niteliğindedir (Mansuroğlu, 2002). Ülkelerin geleceklerini belirlemeye aday üniversite öğrencileri, toplumların alışkanlıkları, ölçütleri ve kültürleri üzerinde etkili olabilecektir (Leslie ve ark., 2001). Bu nedenle öğrencilerin yükseköğrenim boyunca elde ettikleri alışkanlıklar ve edinimler yalnız mesleki açıdan değil, sosyal, fiziksel ve ruhsal açıdan da önemlidir (Mansuroğlu, 2002). Ülkemizde üniversite veya kentlerin sunduğu olanaklardan öğrencilerin yararlanma veya taleplerin karşılanma durumunu ortaya koyan çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları lisans öğrencileri ve/veya önlisans öğrencileri (Mansuroğlu, 2002; Ergül ve ark., 2015; Gül ve ark., 2016; Cengiz ve ark. 2018), bazıları da fakülte veya bölüm düzeyinde (Arat ve Çalınlı, 2017; Kalaycı Önaç ve ark., 2017) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada eğitim-öğrenim dönemlerinin belli bir bölümünde dış mekan rekreasyon alanlarına ilişkin planlama ve tasarım dersleri alan Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü lisans öğrencilerinin dış mekan rekreasyon faaliyetlerine yaklaşımlarının belirlenmesi amaçlanmış, ileride bu konuda yönlendirici çalışmalar yapacak öğrencilerin rekreasyon eğilimlerinin arttırılmasına yönelik bazı öneriler geliştirilmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Araştırma alanı olan Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Akdeniz Üniversitesi merkez yerleşkesinde yer almaktadır. Çalışmanın Peyzaj Mimarlığı Bölümü öğrencileri ile gerçekleştirilmesinin nedenlerinin başında bölümün doğa temelli olması, öğrencilerin dış mekan rekreasyon alanlarına yönelik planlama ve tasarım derslerini almaları ve mezun olduktan sonra ise bu alanların oluşturulmasında aktif rol oynayacak olmaları gelmektedir. Ayrıca Kızanıklı (2014)'e göre rekreasyon ile ilgili hazırlanan lisansüstü tezlerin (ağırlık olarak yüksek lisans düzeyinde olmakla birlikte), Fen Bilimleri Enstitüsü'nde ve Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı'nda hazırlandığının tespit edilmesi ve buna bağlı olarak lisans düzeyindeki Peyzaj Mimarlığı Bölümü öğrencilerinin rekreasyon talep ve eğilimlerinin belirlenmesinin önem taşıması çalışmanın ilgi grubu ile yürütülmesinin nedenleri arasında yer almaktadır.

Araştırma; kapsam ve yöntemin belirlenmesi, konuya ilişkin (dış mekan rekreasyonu faaliyetleri) bilgilerin toplanması, anketin uygulanması ve verilerin değerlendirilmesi şeklinde yürütülmüştür. Araştırmada Mansuroğlu (2002) tarafından Akdeniz Üniversitesi öğrencilerine uygulanan yapılandırılmış anket formu kullanılmıştır. Anketin uygulandığı 2017-2018 eğitim-öğretim yılı güz döneminde bölümde aktif 169 öğrenci lisans düzeyinde öğrenim görmektedir. Örneklem büyüklüğü; %99 güven aralığında 0.10 hata payı ile 149 kişi olarak hesaplanmıştır. Gönüllülük esasına dayanılarak toplamda 150 öğrenci (48 kişi 1.sınıf, 47 kişi 2.sınıf, 25 kişi 3.sınıf, 30 kişi ise 4.sınıf) ile araştırma yapılmıştır.

Anket soruları tek seçenekli, çok seçenekli, açık uçlu ve katılım düzeyi olmak üzere öğrencilerin demografik özellikleri (7 madde) ve dış mekan rekreasyon faaliyetlerine

yaklaşımlarının belirlenmesine yönelik görüşleri (43 madde) toplam 50 madde ile sorgulanmıştır. Anket formlarından elde edilen veriler IBM SPSS 20 programında değerlendirilmiştir. Veri analizlerinde değişkenlerin karşılaştırılmasını sağlayan çapraz çizelgeler kullanılmıştır. Öğrencilerin cinsiyeti, buldukları sınıf ve gelir durumu gibi değişkenler sınıflama ya da sıralama düzeyinde değişken olduklarından, bunlar arasındaki ilişkiler ki-kare (χ^2) testi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçta veriler ve analizler ışığında öğrencilerin rekreasyon eğilimleri ortaya konularak, öğrencilerin bu yönde gelişimine yönelik bazı öneriler geliştirilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Demografik Özellikler

Ankete katılan öğrencilerin %71.3'ü (107) kadın, %28.7'si (43) erkek'tir. Yaş ortalaması 21 olan öğrencilerin, %41.3'ü 18-20, %55.3'ü 21-25, %3.3'ü ise 26-31 yaş grubunda olup, en

küçük öğrenci 18, en büyük ise 31 yaşındadır. Öğrencilerin %33.3'ü ailesi ile evde, %30'u arkadaşları ile evde, %26'sı Kredi Yurtlar Kurumu'na bağlı yurtlarda, %5.3'ü özel yurtlarda ve %5.3 ise diğer koşullarda (otel, pansiyon, misafirhane, ev tek başına, bir ailenin ya da akrabalarının yanında) ikamet etmektedir. Katılımcıların %28.7'si Antalya'da yaşadıklarını ifade ederken, %14.7'sinin İstanbul'dan, %40.7'sinin 21 farklı büyükşehirlerden ve geriye kalan %15.9'luk kesimi ülkemizin çeşitli kentlerinden Antalya'ya geldiklerini belirtmişlerdir.

Çalışmaya katılan öğrencilerin ailelerinin ortalama aylık gelirleri 4000 TL iken, en düşük gelirin 1000 TL, en yüksek gelirin ise 20 bin TL olduğu ifade edilmiştir. Öğrencilerin aileden, özel veya devlet bursu/kredisi ya da kendi imkanları ile eline geçen aylık ortalama gelir %26 oranla 500 TL'den az ve 751-1000 TL'dir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Ankete katılan öğrenci ve ailelerinin aylık ortalama gelir durumu.

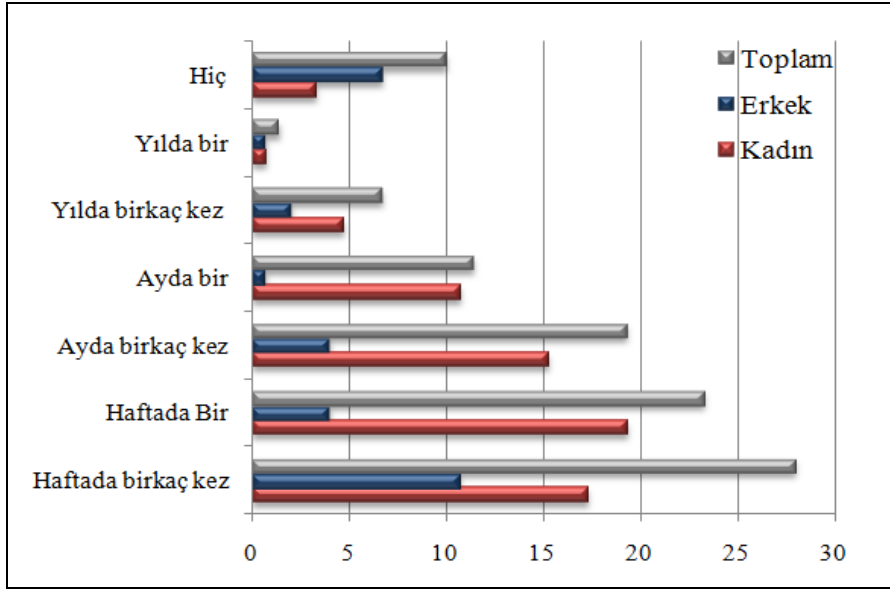
Ailenin toplam geliri (TL)*	Oran	Öğrencinin toplam geliri (TL)	Oran
2.000'den az	29.3	500'den az	26.0
2001-3000	23.3	501-750	19.3
3001-4000	20.7	751-1000	26.0
4001-5000	11.4	1001-1500	18.7
5000'den fazla	15.3	1501'den fazla	10.0

* Araştırmanın yapıldığı dönemde 1 ABD doları=4.10 TL

Dış Mekan Rekreasyon Eğilimleri

Öğrencilerin rekreasyon etkinliklerine katılma sıklığı incelendiğinde kız öğrencilerin erkek öğrencilerden daha fazla etkinliğe katıldığı görülmektedir ($p=0.002$; $\chi^2=20.363$). Şekil 1'den anlaşılacağı üzere kız öğrencilerin

en fazla haftada birkaç kez (%15.3), erkek öğrencilerin ise haftada bir kez (%19.3) bir etkinliğe katıldığı görülürken, hiçbir etkinliğe katılmayan öğrencilerin oranı %10 düzeyindedir.



$$p=0.002; \chi^2=20.363$$

Şekil 1. Cinsiyete göre öğrencilerin rekreasyonel etkinliklere katılma sıklığı

Yıl içerisinde rekreasyon faaliyetlerine katılan öğrenci sayısı fazla (%90) olmasına rağmen, öğrencilerin %59.3'ü istedikleri sıklıkta rekreasyon faaliyetlerine katılmadıklarını dile getirmişlerdir. Tüm sınıflarda rekreasyon etkinliklere katılmama nedenlerinin başında zaman yetersizliği

gelmekte olup, sonuçlar sınıflara göre istatistiksel olarak anlamlıdır (Çizelge 2). Süzer (1997), Keskin ve ark. (2015) ile Arat ve Çalıklı (2017) bu durumu uygun alanların bulunmaması, maddi yetersizlikler, ulaşım ve yönlendirici kişilerin eksikliğine bağlamışlardır.

Çizelge 2. Sınıflara göre öğrencilerin rekreasyonel etkinliklere katılmama nedeni

Neden	Sınıf				p	χ^2
	1. sınıf	2. sınıf	3. sınıf	4. sınıf		
Zamanım yok	54.54	84.84	66.66	75.00	0.015	10.433
Param yok	13.63	3.03	27.77	10.0	0.364	3.182
İşim çok	4.54	3.03	0.00	5.0	1.000	0.000
Yeterli aktivite yok	22.72	6.06	5.55	10.0	0.308	3.600
p	0.001	<0.001	0.006	<0.001		
χ^2	18.909	86.848	10.333	26.800		

Öğrencilerin katıldıkları rekreasyon çeşidi cinsiyete göre değişmektedir (Çizelge 3). Yürümek ($p<0.001$; $\chi^2=46.598$), tarihi ve doğal alanları gezmek ($p<0.001$; $\chi^2=33.140$), fotoğraf çekmek ($p=0.001$; $\chi^2=18.467$) ve yüzmek ($p=0.010$; $\chi^2=13.234$) kadınların, balık

tutmak ($p<0.001$; $\chi^2=43.860$) ise erkeklerin çok katıldığı etkinliklerdir. Arat ve Çalıklı (2017) genel olarak kadınların erkeklere oranla rekreasyon etkinliklerine daha az katıldığını, Kalaycı ve ark. (2017) ise erkeklerin spor aktiviteleri vb. etkinliklere kadınlara göre daha sık katıldıklarını saptamışlardır.

Sınıf düzeyinde yapılan rekreasyon etkinliklerinden *fotoğraf çekmek*, *yüzmek*, *bisiklete binmek* ve *koşmak* dışında diğer tüm etkinliklere verilen yanıtlar arasında istatistiksel anlamlı farklılık bulunmaktadır (Çizelge 4). *Yürümek* 1. ($p=0.001$; $\chi^2=19.292$)

ve 3. sınıfların ($p<0.029$; $\chi^2=21.404$); *tarihi ve doğal alanların ziyaret edilmesi* 2. ($p=0.01$; $\chi^2=13.319$) ve 3. sınıfların ($p=0.001$; $\chi^2=18.000$) en fazla gerçekleştirdiği etkinliklerdir.

Çizelge 3. Cinsiyete göre yapılan rekreasyon etkinlikleri

	Hiç		Çok az		Ara sıra		Fazla		Çok fazla		p		χ^2	
	K	E	K	E	K	E	K	E	K	E	K	E	K	E
<i>Yürümek</i>	4.7	4.7	6.5	23.3	18.7	34.9	35.5	14.0	34.6	23.3	<0.001	0.026	46.598	11.070
<i>Piknik yapmak</i>	12.1	25.6	22.4	30.2	52.3	23.3	12.1	20.9	0.9	20.9	<0.001	0.846	82.299	0.814
<i>Balık tutmak</i>	86.0	58.1	8.4	20.9	3.7	14.0	1.9	4.7	0.0	2.3	<0.001	<0.001	213.187	43.860
<i>Avlanmak</i>	98.1	74.4	1.9	11.6	0.0	9.3	0.0	2.3	0.0	2.3	<0.001	<0.001	99.150	81.070
<i>Tarihi ve doğal alanları gezmek</i>	12.1	20.9	15.9	30.2	41.1	37.2	20.6	9.3	10.3	2.3	<0.001	0.001	33.140	17.814
<i>Fotoğraf çek.</i>	8.4	25.6	14.0	11.6	21.5	41.9	23.4	11.6	32.7	9.3	0.001	0.003	18.467	16.419
<i>Kamp yapmak</i>	67.3	51.2	15.9	23.3	12.1	20.9	2.8	2.3	1.9	2.3	<0.001	<0.001	157.252	34.558
<i>Kuş gözlemek</i>	82.2	74.4	9.3	14.0	7.5	9.3	0.0	2.3	0.9	0.0	<0.001	<0.001	188.664	57.186
<i>Rafting</i>	77.6	74.4	16.8	11.6	3.7	11.6	0.9	2.3	0.9	0.9	<0.001	<0.001	230.897	57.000
<i>Yamaç Paraşütü</i>	95.3	94.4	1.9	3.7	0.9	2.3	1.9	0.0	0.0	0.0	<0.001	<0.001	282.271	58.930
<i>Golf oynamak</i>	94.4	83.7	3.7	7.0	0.9	4.7	0.9	4.7	0.0	0.0	<0.001	<0.001	275.019	79.140
<i>Yüzmek</i>	18.7	14.0	7.5	25.6	26.2	27.9	27.1	16.3	20.6	16.3	0.010	0.494	13.234	3.395
<i>Tenis oynamak</i>	75.7	55.8	12.1	23.3	4.7	11.6	3.7	9.3	3.7	0.0	<0.001	<0.001	210.150	23.698
<i>Futbol oynamak</i>	87.9	27.9	4.7	27.9	3.7	25.6	1.9	7.0	1.9	11.6	<0.001	0.075	308.187	8.512
<i>Voleybol oyn.</i>	46.7	53.5	17.8	25.6	24.3	14.0	7.5	2.3	3.7	4.7	<0.001	<0.001	62.019	37.349
<i>Hentbol oyn.</i>	87.9	86.0	7.5	9.3	1.9	4.7	0.9	0.0	1.9	0.0	<0.001	<0.001	309.308	53.907
<i>Basketbol oyn.</i>	67.3	39.5	20.6	27.9	8.4	20.9	1.9	7.0	1.9	4.7	<0.001	0.001	162.019	18.279
<i>Su kayağı yapm.</i>	94.4	83.7	2.8	7.0	1.9	7.0	0.0	2.3	0.9	0.0	<0.001	<0.001	274.869	79.326
<i>Yelken/sörf</i>	99.1	83.7	0.9	9.3	0.0	4.7	0.0	2.3	0.0	0.0	<0.001	<0.001	103.037	79.512
<i>Dalmak</i>	81.3	62.8	8.4	23.3	5.6	14.0	2.8	0.0	1.9	0.0	<0.001	<0.001	252.766	17.349
<i>Kar kayağı yap.</i>	67.3	76.7	23.4	9.3	8.4	11.6	0.9	0.0	0.0	2.3	<0.001	<0.001	113.224	62.209
<i>Ata binmek</i>	72.0	67.4	15.0	16.3	9.3	16.3	1.9	0.0	1.9	0.0	<0.001	<0.001	187.065	22.512
<i>Bisiklete binmek</i>	18.7	27.9	25.2	20.9	34.6	20.9	15.0	16.3	6.5	14.0	<0.001	0.651	23.981	2.465
<i>Koşmak</i>	25.2	25.6	23.4	25.6	23.4	32.6	18.7	7.0	9.3	9.3	0.065	0.028	8.841	10.837
<i>Dağcılık</i>	82.2	67.4	6.5	18.6	6.5	7.0	2.8	2.3	1.9	4.7	<0.001	<0.001	323.710	63.860

K: Kadın; E: Erkek

Çizelge 4. Öğrencilerin buldukları sınıflara göre gerçekleştirdikleri rekreasyonel etkinlikler

	Hiç				Çok az				Ara sıra				Fazla				Çok fazla				χ^2			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>Yürümek</i>	4.2	4.3	4.0	6.7	14.6	6.4	8.0	16.7	12.5	38.3	20.0	20.0	29.2	19.1	31.9	26.7	39.6	19.1	40.0	30.0	19.292***	21.404***	10.800*	5.000
<i>Piknik Yapmak</i>	29.2	17.0	0.0	6.7	20.8	29.8	24.0	23.3	41.7	46.8	52.0	36.7	8.3	6.4	24.0	30.0	0.0	0.0	0.0	3.3	11.333**	17.085***	3.920	12.667*
<i>Balık Tutmak</i>	75.0	76.6	84.0	80.0	14.6	12.8	4.0	13.3	8.3	8.5	8.0	0.0	2.1	2.1	4.0	3.3	0.0	0.0	0.0	3.3	65.500***	67.809***	46.520***	49.200***
<i>Avlanmak</i>	87.5	95.7	96.0	86.7	6.3	2.1	0.0	10.0	4.2	2.1	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3	2.1	0.0	0.0	0.0	100.167***	82.383***	21.160***	38.600***
<i>Tarihi ve doğal alanları gezmek</i>	25.0	14.9	4.0	6.7	14.6	25.5	20.0	20.0	39.6	36.2	52.0	36.7	10.4	19.1	16.0	26.7	10.4	4.3	8.0	10.0	14.917**	13.319**	18.000***	9.000
<i>Fotoğraf çekmek</i>	14.6	14.9	12.0	20.0	22.9	6.4	28.0	10.0	27.1	21.3	28.0	23.3	12.5	21.3	28.0	23.3	22.9	27.7	32.0	23.3	3.667	8.638	2.360	2.000
<i>Kamp yapmak</i>	62.5	66.0	68.0	53.3	25.0	10.6	20.0	16.7	10.4	19.1	12.0	16.7	0.0	2.1	0.0	10.0	2.1	2.1	0.0	3.3	41.167***	66.723***	13.760***	22.667***
<i>Kuş gözlemek</i>	75.0	89.4	80.0	73.3	14.6	6.4	4.0	16.7	8.3	4.3	12.0	10.0	0.0	0.0	4.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	65.600***	66.426***	40.760***	21.800***
<i>Rafting</i>	75.0	76.6	72.0	86.7	18.8	14.9	12.0	13.3	6.3	6.4	12.0	0.0	0.0	2.1	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	38.625***	89.702***	29.880***	16.133***
<i>Yamaç Paraşütü</i>	91.7	97.9	88.0	93.3	6.3	0.0	4.0	6.7	2.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	73.625***	43.085***	33.680***	22.533***
<i>Golf oynamak</i>	89.6	97.9	88.0	86.7	6.3	2.1	4.0	6.7	4.2	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0	8.0	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	68.375***	43.085***	33.680***	60.933***
<i>Yüzme</i>	16.7	17.0	12.0	23.3	12.5	8.5	8.0	23.3	31.3	29.8	32.0	10.0	20.8	21.3	32.0	26.7	18.8	23.4	16.0	16.7	4.708	5.872	6.400	2.667
<i>Tenis oynamak</i>	70.8	70.2	68.0	70.0	22.9	8.5	12.0	16.7	2.1	6.4	12.0	10.0	0.0	10.6	8.0	3.3	4.2	4.3	0.0	0.0	58.833***	74.596***	24.760***	33.467***
<i>Futbol oynamak</i>	62.5	72.3	80.0	73.3	16.7	10.6	8.0	6.7	10.4	10.6	8.0	10.0	6.3	2.1	4.0	0.0	4.2	4.3	0.0	10.0	56.375***	81.830***	40.440***	37.467***
<i>Voleybol oyn.</i>	47.9	53.2	32.0	56.7	14.6	17.0	28.0	26.7	16.7	23.4	32.0	16.7	14.6	2.1	4.0	0.0	6.3	4.3	4.0	0.0	24.917***	39.702***	10.800*	7.800*
<i>Hentbol oyn.</i>	85.4	93.6	84.0	83.3	8.3	4.3	8.0	13.3	6.3	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	2.1	0.0	3.3	58.625***	76.894***	46.520***	34.200***
<i>Basketbol oyn.</i>	62.5	55.3	64.0	56.7	12.5	27.7	20.0	33.3	14.6	8.5	16.0	10.0	6.3	4.3	0.0	0.0	4.2	4.3	0.0	0.0	55.958***	45.447***	10.640**	9.800**
<i>Su kayağı yapm.</i>	91.7	93.6	88.8	90.0	6.3	0.0	4.0	6.7	0.0	4.3	8.0	3.3	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	73.625***	76.894***	33.680***	43.400***
<i>Yelken/sörf</i>	91.7	95.0	100	93.3	4.2	2.1	0.0	6.7	1.1	2.1	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	113.833***	82.383***	-	22.533***
<i>Dalmak</i>	72.9	74.5	72.0	86.7	16.7	10.6	12.0	10.0	8.3	10.6	12.0	0.0	2.1	0.0	4.0	3.3	0.0	4.3	0.0	0.0	60.833***	61.851***	29.880***	38.600***
<i>Kar kayağı yap.</i>	68.8	74.5	56.0	76.7	18.8	12.8	40.0	13.3	8.3	12.8	4.0	10.0	2.1	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	75.750***	35.787***	10.640**	25.400***
<i>Ata binmek</i>	72.9	80.9	56.0	63.3	18.8	4.3	24.0	20.0	8.3	12.8	12.0	13.3	0.0	2.1	0.0	3.3	0.0	0.0	8.0	0.0	34.625***	79.383***	14.200**	25.200***
<i>Bisiklete binmek</i>	18.8	27.7	12.0	23.3	33.3	25.5	16.0	13.3	22.9	29.8	40.0	36.7	16.7	12.8	24.0	10.0	8.3	4.3	8.0	16.7	8.042	11.404*	8.000	6.667
<i>Koşmak</i>	16.7	40.4	16.0	23.3	29.2	21.3	20.0	23.3	33.3	14.9	28.0	30.0	12.5	12.8	28.0	13.3	8.3	10.6	8.0	10.0	11.167*	13.745**	3.600	4.000
<i>Dağcılık</i>	79.2	87.2	72.0	66.7	6.3	6.4	16.0	16.7	8.3	4.3	8.0	6.7	4.2	0.0	4.0	3.3	2.1	2.1	0.0	6.7	127.000***	97.255***	30.200***	42.333***

I: 1. sınıf; II: 2. sınıf; III: 3. sınıf; IV: 4. sınıf

*** $p \leq 0.001$; ** $p \leq 0.01$; * $p \leq 0.05$

Gelir durumuna göre öğrencilerin rekreasyon etkinliklerine katılımında, tüm gelir gruplarının *tarihi ve doğal alanları ziyaret etmek* ile *piknik yapmayı* tercih ettiği ve istatistiksel farklılıklar bulunmaktadır (Çizelge 5). Geliri 500

TL'nin altında olanlar *yürümeyi*, 1500 TL'nin üzerindeki ise *futbol* ve *voleybol* oynamayı, 751-1000 TL olanlar *yürümeyi* ve *bisiklete binmeyi*, 1001-1500 TL olanlar ise *basketbol* oynamayı seçmektedirler.

Çizelge 5. Öğrencilerin ortalama gelir durumuna göre katıldıkları rekreasyonel etkinlikler

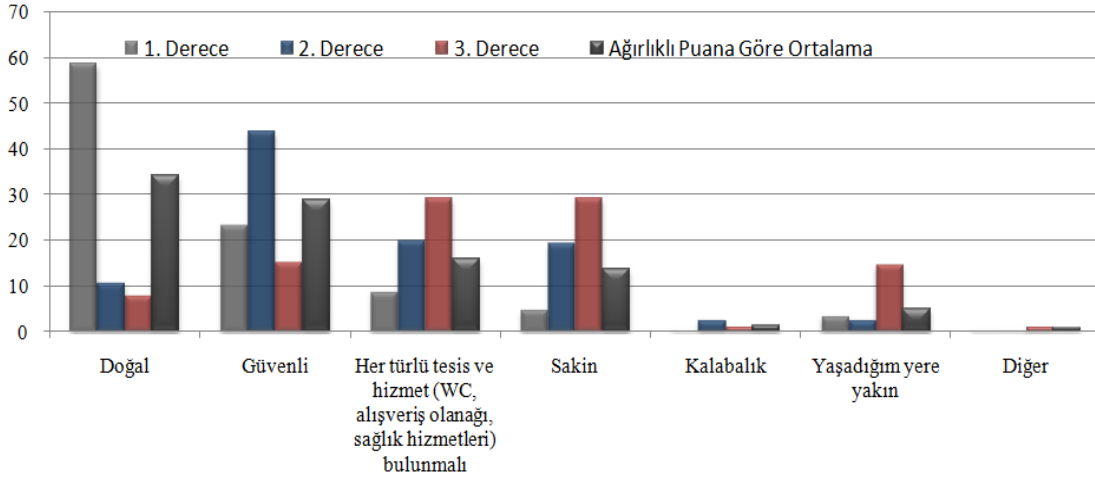
	Hiç					Çok az					Ara sıra					Fazla					Çok fazla					χ^2				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
Yürümek	5.1	3.4	7.7	0.0	6.7	12.8	3.4	2.6	21.4	26.7	23.1	27.6	20.5	17.9	33.3	17.9	38.5	38.5	28.6	20.0	41.0	27.6	30.8	32.1	13.3	14.205**	14.276**	17.795***	1.429	3.333
Piknik Yapmak	15.4	20.7	17.9	7.1	20.0	30.8	13.8	12.8	35.7	40.0	33.3	58.6	51.3	42.9	26.7	17.9	6.9	17.9	14.3	13.3	2.6	6.9	0.0	0.0	0.0	12.154*	18.586**	14.641**	9.714*	2.333
Balık Tutmak	71.8	86.2	76.9	75.0	86.7	12.8	10.3	15.4	14.3	0.0	12.8	3.4	2.6	7.1	6.7	2.6	0.0	5.1	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	46.641***	36.690***	57.513***	38.000***	19.200***	
Avlanmak	92.3	93.1	92.3	92.9	80.0	5.1	6.9	7.7	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	3.6	13.3	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	61.077***	21.552***	27.923***	44.643***	14.800***
Tarihi ve doğal alanları gezmek	23.1	10.3	12.8	10.7	13.3	17.9	24.1	23.1	14.3	20.0	35.9	41.4	38.5	50.0	33.3	12.8	20.7	17.9	10.7	33.3	10.3	3.4	7.7	14.3	0.0	8.051	12.207*	10.872*	15.929**	1.800
Fotoğraf çekmek	12.8	6.9	12.8	17.9	20.0	15.4	10.3	10.3	21.4	6.7	28.2	34.5	35.9	7.1	26.7	10.3	27.6	23.1	21.4	20.0	33.3	20.7	17.9	32.1	26.7	8.051	7.724	8.051	4.500	2.000
Kamp yapmak	59.0	72.4	61.5	60.7	60.0	23.1	10.3	20.5	14.3	20.0	12.8	17.2	12.8	21.4	6.7	2.6	0.0	2.6	0.0	13.3	2.6	0.0	2.6	3.6	0.0	42.667***	20.138***	46.513***	20.857***	10.333**
Kuş gözlemek	79.3	82.8	79.5	75.0	86.7	10.3	6.9	15.4	10.7	6.7	7.7	10.3	5.1	10.7	6.7	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	62.231***	31.931***	38.000***	37.714***	19.200***
Rafting	71.8	72.4	87.2	82.1	66.7	20.5	17.2	10.3	10.7	20.0	7.7	6.9	2.6	3.6	13.3	0.0	3.4	0.0	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	43.359***	35.966***	51.231***	49.143***	7.600*
Yamaç Paraşütü	89.7	93.1	97.4	92.9	93.3	7.7	3.4	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0	6.7	2.6	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	56.000***	46.621***	35.103***	20.571***	11.267***
Golf oynamak	92.3	93.1	92.3	85.7	93.3	5.1	3.4	5.1	7.1	0.0	2.6	3.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	61.077***	46.621***	61.077***	34.571***	11.267***
Yüzme	15.4	13.8	17.9	28.6	6.7	20.5	3.4	5.1	14.3	26.7	12.8	34.5	41.0	25.0	13.3	33.3	31.0	12.8	25.0	13.3	17.9	17.2	23.1	7.1	40.0	4.974	9.448	14.205**	4.500	5.333
Tenis oynamak	71.8	65.5	71.8	64.3	80	15.4	13.8	15.4	17.9	13.3	5.1	10.3	7.7	7.1	0.0	7.7	6.9	0.0	3.6	6.7	0.0	3.4	5.1	3.6	0.0	46.436***	38.414***	46.436***	35.929***	14.800***
Futbol oynamak	66.7	86.2	69.2	71.4	53.3	12.8	3.4	12.8	10.7	20.0	15.4	6.9	7.7	10.7	6.7	5.1	3.4	0.0	0.0	13.3	0.0	0.0	10.3	7.1	6.7	37.000***	58.034***	40.897***	32.286***	11.333*
Voleybol oyn.	48.7	44.8	53.8	50.0	40.0	10.3	24.1	12.8	28.6	40.0	28.2	24.1	20.5	17.9	6.7	10.3	3.4	5.1	3.6	6.7	2.6	3.4	7.7	0.0	6.7	27.026***	17.379***	30.615***	12.857**	10.000*
Hentbol oyn.	82.1	89.7	92.3	85.7	86.7	12.8	3.4	5.1	10.7	6.7	2.6	3.4	0.0	3.6	6.7	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	2.6	0.0	0.0	68.795***	64.655***	61.077	34.786***	19.200***
Basketbol oyn.	48.7	69.0	56.4	71.4	53.3	23.1	20.7	28.2	10.7	33.3	17.9	6.9	12.8	7.1	13.3	7.7	3.4	0.0	3.6	0.0	2.6	0.0	2.6	7.1	0.0	25.231***	31.828***	25.718***	46.643***	3.600
Su kayağı yapm.	94.9	93.1	87.2	92.9	86.7	5.1	0.0	7.7	0.0	6.7	0.0	6.9	2.6	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	31.410***	21.552***	80.692***	20.571***	19.200***
Yelken/sörf	97.4	100	94.9	92.9	80.0	2.6	0.0	5.1	3.6	6.7	0.0	0.0	0.0	3.6	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.103***		31.410***	44.643***	24.200***
Dalmak	64.1	82.8	79.5	85.7	66.7	23.1	6.9	10.3	3.6	20.0	7.7	6.9	5.1	10.7	13.3	5.1	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	3.4	2.6	0.0	0.0	34.744***	51.690***	87.026***	34.786***	7.600*
Kar kayağı yap.	64.1	65.5	69.2	78.6	80.0	28.2	27.6	17.9	10.7	0.0	7.7	6.9	10.3	10.7	13.3	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	19.077***	15.379***	42.538***	25.786***	14.800***
Ata binmek	76.9	79.3	66.7	60.7	66.7	15.4	13.8	17.9	14.3	13.3	5.1	0.0	15.4	21.4	20.0	0.0	3.4	0.0	3.6	0.0	2.6	3.4	0.0	0.0	0.0	57.513***	46.448***	19.538***	20.857***	7.600*
Bisiklete binmek	23.1	20.7	17.9	17.9	33.3	25.6	17.2	20.5	32.1	26.7	28.2	31.0	38.5	21.4	33.3	15.4	20.7	10.3	21.4	6.7	7.7	10.3	12.8	7.1	0.0	5.487	3.241	9.590*	4.500	2.867
Koşmak	23.1	20.7	28.2	21.4	40.0	23.1	31.0	12.8	32.1	26.7	28.2	24.1	30.8	17.9	26.7	20.5	17.9	15.4	14.3	0.0	5.1	6.9	12.8	14.3	6.7	6.000	4.621	6.000	3.071	3.400
Dağcılık	79.5	89.7	74.4	64.3	86.7	10.3	3.4	15.4	14.3	0.0	5.1	3.4	5.1	14.3	6.7	5.1	0.0	2.6	3.6	0.0	0.0	3.4	2.6	3.6	6.7	62.026***	64.655***	88.231***	35.929***	19.200***

I: 500 TL'den az, II: 501-750 TL; III: 751-1000 TL; IV: 1001-1500 TL; V: 1500 TL'den fazla

*** $p \leq 0.001$; ** $p < 0.01$; * $p < 0.05$

Öğrencilerin rekreasyon alan tercihlerinde 1. derecede (%34.2) doğal, 2. derecede (%28.8) güvenli ve 3. derecede (%15.9) her türlü tesis ve hizmet (WC, alışveriş olanağı, sağlık hizmetleri) bulunan alanlar gelmektedir (Şekil 2).

Kalaycı ve ark. (2017) rekreasyon alanı tercihlerinde güvenlik, ulaşım ve katkının önemli olduğunu, Süzer (1997) ise katılımcıların genel anlamda serbest zamanlarında açık alanları tercih ettiklerini saptamışlardır.



Şekil 2. Önem derecesine göre rekreasyon alanı tercihleri

Öğrencilerin rekreasyon etkinliklerine katılma nedenlerinin başında eğlenmek, rahatlamak ve stres azaltmak gelmektedir (Çizelge 6). Gül ve ark. (2016), serbest zaman varlığı ve ortam koşullarının, Arat ve Çalimli (2017) ise

rekreasyonun eğitici ve yararlı olması, kişisel gelişime katkı sağlaması, özgür ve mutlu hissettirmesi gibi nedenlerin etkinliklere katılmayı etkileyen faktörler olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 6. Önem derecesine göre rekreasyonel etkinliklere katılma nedeni

	1. Derece	2. Derece	3. Derece	Ağırlıklı Puana Göre Ortalama
Eğlenmek	44.7	14.0	17.3	29.9
Yeni Beceri kazanmak	6.0	4.0	8.0	5.7
Rahatlamak	18.0	31.3	11.3	21.3
Yalnız Kalmak	0.0	2.0	3.3	1.2
Sağlık ve egzersiz	4.0	6.0	11.3	5.8
Yarışmak	0.0	0.0	0.0	0.0
Ailemle birlikte olmak	3.3	6.0	4.0	4.2
Heyecan duymak	1.3	4.0	6.0	3.0
Doğa deneyimi	2.7	6.7	5.3	4.5
Arkadaşlarıyla beraber olmak	6.7	6.7	14.7	8.0
Stresimi azaltmak	12.0	16.7	13.3	13.8
Bir şeyler öğrenmek	1.3	2.7	5.3	2.4
Toplam	100.0	100.0	100.0	

Kız ve erkek öğrencilerin üniversite yerleşkesindeki dış mekan rekreasyon etkinlikleri hakkında yeterli düzeyde bilgi sahibi olmadıkları, istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (Çizelge 7). Ayrıca yerleşkedeki rekreasyon alanlarını 1. sınıfların yetersiz (%39.6), 4. sınıfların yeterli bulması,

üniversiteye yeni gelen öğrencilerin yerleşkeyi tam olarak tanıyamadıklarının göstergesidir. Rekreasyon alanlarının yeterliliği konusunda 1000 TL ve altındaki gelir dağılımına sahip bireyler kararsız iken, 1000 TL'nin üzerinde gelire sahip öğrenciler ise yeterli bulmaktadır. Bu durumda yerleşke içerisinde ücretli olan bazı

spor sahalarını (tenis, yüzmeye, futbol vb.) düşük gelirli olanların kullanmadığı ve mevcut fırsatların değerlendirilemediği düşünülmektedir. Gül ve ark., (2016) öğrencilerin açık alanda zaman geçirmemelerinin nedenini uygun alanların bulunmayışına bağlamışlardır. Bireylerin kişisel özellikleri kadar yaşadıkları çevrenin sosyal,

kültürel ve doğal yapısının katıldıkları rekreasyon etkinlikleri ve özelliklerini etkilediği düşünülmektedir. Ülkemizde yapılan bir çok çalışmada da benzer sonuçlar bulunmaktadır (Mansuroğlu, 2002; Gül ve ark., 2016; Arat ve Çalımlı, 2017).

Çizelge 7. Sosyo-ekonomik özelliklere göre Akdeniz Üniversitesi yerleşkesindeki dış mekan rekreasyon alanları ile ilgili görüşler

	<i>Çok Yetersiz</i>	<i>Yetersiz</i>	<i>Kararsızım</i>	<i>Yeterli</i>	<i>Çok yeterli</i>	<i>p</i>	<i>X²</i>
Kadın	2.8	23.4	43.0	24.3	6.5	<i><0.001</i>	<i>55.383</i>
Erkek	2.3	23.3	34.9	32.6	7.0	<i>0.001</i>	<i>18.744</i>
1.sınıf	6.3	39.6	33.3	18.8	2.1	<i><0.001</i>	<i>25.750</i>
2.sınıf	2.1	17.0	42.6	27.7	10.6	<i><0.001</i>	<i>23.106</i>
3.sınıf	0.0	20.0	52.0	24.0	4.0	<i>0.008</i>	<i>11.960</i>
4.sınıf	0.0	10.0	40.0	40.0	10.0	<i>0.013</i>	<i>10.800</i>
500 TL'den az	0.0	23.1	48.7	23.1	5.1	<i>0.002</i>	<i>15.051</i>
500-750	6.9	20.7	44.8	27.6	0.0	<i>0.034</i>	<i>8.655</i>
751-1000	2.6	28.2	33.3	23.1	12.8	<i>0.018</i>	<i>11.897</i>
1001-1500	3.6	25.0	32.1	39.3	0.0	<i>0.046</i>	<i>8.000</i>
1500 TL'den fazla	0.0	13.3	32.1	39.3	0.0	<i>0.269</i>	<i>3.933</i>

SONUÇ

Rekreasyon etkinliklerine katılım insanların yaşam kalitesini arttırmada çok önemli bir yere sahip olmasına rağmen, günümüzde pek çok kişi rekreasyon etkinliklerine yeterince katılmamaktadır. Ülkelerin gelecekle ilgili olan üniversite öğrencilerinin alışkanlıklarının toplumların ölçütleri, inançları ve kültürleri üzerinde etkili olabileceği göz önünde bulundurulduğunda, öğrencilerin katıldığı rekreasyon etkinliklerinin çeşidi, sıklığı ve amacı önem taşımaktadır.

Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü Lisans Öğrencileri'nin rekreasyon deneyimlerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada, doğal ve kültürel açıdan ülkemizin en zengin kentleri arasında yer alan Antalya ve Akdeniz Üniversitesi Yerleşkesi'nin sağladığı olanaklardan öğrencilerin yeterince yararlanamadığı anlaşılmaktadır. Antalya'da yamaç paraşütü, golf, su kayağı, yelken/sörf, dalmak ve dağcılık

gibi rekreasyonel etkinlik olanakları bulunmasına rağmen, öğrencilerin bu etkinliklere yeterli düzeyde katılmadığı görülmektedir. Öğrencilerin katıldıkları rekreasyon etkinliklerini çeşitlendirememesi sınıflara göre farklılık göstermektedir. Akdeniz Üniversitesi'nin sahip olduğu ve sunduğu olanaklar ile yıl içerisinde yapılan etkinlikler dikkate alındığında 1. sınıf öğrencilerinin yerleşkede yeterli rekreasyonel olanakların olmadığını belirtmeleri ile öğrencilerin yerleşkeyi tanıma ve yapılan etkinlikler hakkında bilgi sahibi olmadıkları anlaşılmaktadır.

Rekreasyon etkinliklerine katılmama nedenlerinin başında zaman yetersizliğinin belirtilmesi, öğrencilerin etkin bir serbest zaman planlaması yapamadıklarını göstermektedir. Son sınıf öğrencilerinin rekreasyon etkinliklerine yeterince katılmamaları, mezuniyet ve sonrası gelecek kaygılarına bağlanabilir.

Çalışmanın yapıldığı dönemde Akdeniz Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü Lisans Müfredatı incelendiğinde, 56 saat peyzaj tasarımı, 32 saat peyzaj planlama ve 16 saat ise peyzaj bitkileri ile ilgili zorunlu dersler bulunmaktadır. Tarihi ve doğal alanların ziyaret edilmesi 2. ve 3. sınıf öğrencileri tarafından en sık yapılan etkinliktir. Bu durumda ilerleyen sınıflarda doğal ve kültürel özelliklere sahip koruma alanları ile ilgili derslerin ve konuların işlenmesi ile birlikte Antalya'da bulunan bu tür alanlara teknik gezilerin düzenlenmesi etkili olabilir. Peyzaj Mimarlığı Bölümü öğrencilerinin rekreasyon etkinliklerine katılımının artırılması için;

- Özellikle yeni kayıt yaptıran öğrenciler yerleşke içerisinde yer alan rekreasyon olanakları hakkında bilgilendirilmeli,
- Yerleşkede yer alan rekreasyon etkinliklerini organize eden kulüp ve toplulukların sadece eğitim-öğretim döneminin başında değil, dönem arasında da tanıtım çalışmalarını devam ettirilmeli,
- Yerel yönetimler tarafından organize edilen, kent içerisindeki yarışma, etkinlik, festival vb. etkinlikler üniversite yerleşkesinde kapsamlı olarak duyurulmalı,
- Bölüm içerisinde yapılan teknik gezilerin üniversite genelinde yaygınlaştırılarak, kent içerisinde ve çevresindeki doğal ve kültürel alanlara geziler organize edilmeli, böylece öğrencilerin sosyalleşmesi ve farklı bölümlerle iletişimlerini artırılmalı,
- Öğrencilerin çevredeki etkinliklere ulaşım sağlaması için yerleşke içerisinde sunulan bisiklet kiralama hizmeti yerleşke sınırları ve belirli saatler ile sınırlandırılmamalıdır.

Sonuç olarak, günümüzde kullanımı oldukça artan ve gençlerin sosyalleşmesinin önünde bir engel olarak görülen kitle iletişim araçlarının kullanımının azaltılması, kapalı mekanlarda geçirilen zamanın azaltılmasına katkı sağlayacak etkinlik, organizasyon ve festival gibi etkinliklerin artırılması için yapılacak çalışmalarda peyzaj mimarlığı bölümü öğrencilerinin yönlendirici ve aktif görev alması

önem taşımaktadır. Böylece eğitimleri süresince elde ettikleri bilgileri deneyimleyerek diğer öğrencilerle paylaşacak, fiziksel ve psikolojik açıdan yarar sağlayacak ve özgüven, kişisel beceri, sosyal ilişkiler gibi sağlıklı bir bireyde bulunması gereken özelliklerini de geliştireceklerdir.

KAYNAKLAR

- Amerika Birleşik Devletleri İç İşleri Bakanlığı 1979. The Third Nationwide Outdoor Recreation Plan.
- Arat T, Çalimli Y, 2017, Üniversite Öğrencilerinin Boş Zamanlarını Değerlendirme Tercihleri: Selçuk Üniversitesi Turizm Fakültesi Örneği. Çatalhöyük Uluslararası Turizm ve Sosyal Araştırmalar Dergisi, Sayı: 2, 77-98.
- Bailey A W, Fernando I K (2012). Routine and project-Based leisure, happiness, and meaning in life. *Journal of Leisure Research*, 44(2), 139-154.
- Cengiz B, Karaelmas D, Karayılmazlar A, Güler K. 2018. MYO Öğrencilerinin Rekreasyonel Eğilim ve Taleplerinin Belirlenmesi: Bülent Ecevit Üniversitesi Çaycuma Yerleşkesi Örneği. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 20 (2): 163-175.
- Clawson M, Knetch J L 1966. Economics of Outdoor Recreation. Published for Resources for the Future, Inc. Baltimore: John Hopkins Press. s.328
- Colton C W 1987. Leisure, Recreation, Tourism A Symbolic Interactionism View. *Annals of Tourism Research*, Vol. 14, pp. 345-360, 1987
- D'Amato L G, Krasny M E (2011) Outdoor Adventure Education: Applying Transformative Learning Theory to Understanding Instrumental Learning and Personal Growth in Environmental Education, *The Journal of Environmental Education*, 42:4, 237-254.
- Ellis, G.D., Compton, D.M., Tyson, B., & Bohlig, M. 2002. Campus recreation participation, health, and quality of life. *Recreational sports journal*, 26:51-60.

- Ewert AW, Sibthorp J. (2014). Outdoor adventure education: Foundations, theory, and research. Champaign, IL: Human Kinetics.
- Ergül O K, Alp H, Çamlıyer H 2015. Üniversite gençliğinin sportif rekreasyon etkinliklerine yönelik ilgileri ve katılma düzeylerinin belirlenmesi Journal of Tourism Theory and Research, 1(2), 76-85.
- Gauché C. 2006. Burnout and engagement in a South African university student sample: a psychometric analysis. Potchefstroom: NWU (Mini-dissertation – M.A.)
- Godbey G C, Caldwell L L, Floyd M, Poyne L L (2005). Contributions of leisure studies and recreation and park management research to the active living agenda. American Journal of Preventative Medicine, 28, 150- 158.
- Gül A, Keleş E, Ömer Faruk Uzun Ö F, 2016. SDÜ Öğretim Elemanları ve Öğrencilerinin Yerleşke İçindeki Rekreasyonel Talep ve Eğilimleri. Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Bilimleri ve Uygulamaları Dergisi MBUD, 1(1): 26-43.
- Hansen-Moller, J., Oustrup, L., 2004. Emotional, physical/functional and symbolic aspects of an urban forest in Denmark to nearby residents. Scandinavian Journal of Forest Research. 19, 56–64.
- Henchy, A. (2011). The influence of campus recreation beyond the gym. Recreational Sports Journal, 35, 174-181.
- Henderson K A, Bialeschki M D (2005). Leisure and active lifestyles: Research reflections. Leisure Sciences, 27, 355-377.
- Heo J, Lee Y, Kim B, Chun S (2012). Contribution of relaxation on the Subjective Well- Being of older adults. *Activities, Adaptation & Aging*, 36(1), 1–10.
- Iso-Ahola S E, Mannel R C 2004. Leisure and health. Work and Leisure. P 184-199. London, Routledge.
- Kalaycı Önaç A, Birişçi T, Gündel H, Işikel N, Çalışkan E, Üniversite Öğrencilerinin Rekreasyonel Eğilimleri Üzerine Bir Araştırma Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 55 (1):1-9.
- Keskin M, Akova O, Öz M, 2015. Turizm Eğitimi Alan Öğrencilerin Rekreasyonel Etkinliklere Katılımlarının Önündeki Engellerin Belirlenmesine Yönelik Bir Çalışma. Journal of Recreation and Tourism Research, 2 (4), 37-45.
- Kızanlıklılı M., 2014. Türkiye'deki Yükseköğretim Kurumlarında Rekreasyon Eğitiminin Yapısı. International Journal of Science Culture and Sport July 2014: Special Issue 1 ISSN : 2148-1148
- Leslie E, Sparling, P B, Owen N. 2001. University campus setting and the promotion of physical activity in young adults: lessons from research in Australia and the USA. *Health edition*, 101(3):116-125.
- Mannell R C (2007) Leisure, Health and Well-Being, World Leisure Journal, 49:3, 114-128.
- Mansuroğlu, S., 2002. Akdeniz Üniversitesi Öğrencilerinin Serbest Zaman Özellikleri ve Dış Mekan Rekreasyon Eğilimlerinin Belirlenmesi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 15(2),53-62
- McKenzie M C (2000). How are adventure education program outcomes achieved? Are view of the literature. Australian Journal of Outdoor Education, 5, 19–28.
- Neuvonen M, Sievänen T, Tönnés S, Koskela T, 2007. Access to green areas and the frequency of visits a case study in Helsinki. Urban Fore. Urban Green. 6 (4), 235–247.
- Rapley M. 2003. Quality of life reseorch. Thousand Oaks, CA: Sage Publications.
- Süzer M. 1997. Üniversite öğrencilerinin sosyal ve ekonomik özelliklerine göre boş zaman faaliyetlerini değerlendirme biçimleri (Pamukkale Üniversitesi örneği). Hacettepe Üniversitesi / Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 154 s.
- Tsigilis N, Masmandis T, Koustelios A. 2009. University students' satisfaction and effectiveness of campus recreation programs. Recreational sports journal, 33:65-77.

Kalitatif Olarak Buzul Göllerin Fitoplanktonunun Araştırılması (Tortum, Erzurum)

Özden FAKIOĞLU^{1*}

Harun ARSLAN¹

Mine KÖKTÜRK²

ÖZET: Bu araştırma, Erzurum İli Tortum İlçesi sınırlarında yer alan 3 buzul gölünde Ağustos 2016 ve Eylül 2016 tarihleri arasında yürütülmüştür. Bu göller mevsimlere bağlı olarak yaklaşık 8-10 ay boyunca buzla kaplıdır. Araştırma boyunca, fitoplankton örnekleri 50µ göz açıklığındaki plankton kepçesi ile toplanmıştır. Su örnekleri ise her bir göl için farklı noktalardan örnek kapları ile alınmıştır. Bu çalışmada toplam 57 tür tespit edilmiştir. Bacillariophyta'dan 39 tür, Chlorophyta'dan 9 tür, Cryptophyta'dan 2 tür, Cyanobacteria'dan 2 tür, Charophyta'dan 3 tür, Euglenophyta'dan 1 tür ve Ochrophyta'dan 1 tür teşhis edilmiştir. Göllere ait en düşük ve en yüksek çözünmüş oksijen değeri 5,96-9,56 mg L⁻¹, pH 7,93-8,5, su sıcaklığı 6,5-19,5 °C, elektrik iletkenliği 0,030-0,037 mScm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Buzul gölü, fitoplankton, su kalitesi

Qualitative Investigation of Phytoplankton of Glacial Lakes (Tortum/Erzurum)

ABSTRACT: This research was carried out between August 2016 and September 2016 in 3 glacial lakes located in Tortum/Erzurum. These lakes are covered with ice for about 8-10 months depend on seasons. Throughout the research, phytoplankton specimens were collected with plankton nets (50µ mesh size). Water samples were taken by samples from each lake. In this study, a total of 57 species was identified. From Bacillariophyta 39, Chlorophyta 9, Cryptophyta 2, Cyanobacteria 2, Charophyta 3, Euglenophyta 1 and Ochrophyta 1 species were identified. The lowest and highest values of the dissolved oxygen 5.96-9.56 mg l⁻¹, the pH 7.93-8.5, the water temperature 6.5-19.5 °C, the conductivity 0.030-0.037 mScm⁻¹ were measured.

Keywords: Glacial lake, phytoplankton, water quality

¹ Özden FAKIOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-2015-7446), Harun ARSLAN (Orcid ID: 0000-0002-5115-3467), Atatürk Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Mine KÖKTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-4722-256X), Iğdır Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksek Okulu, Organik Tarım İşletmeciliği, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu yazar: Özden FAKIOĞLU, e-mail: ozden.fakioglu@atauni.com

Geliş tarihi / Received: 19.09.2018
Kabul tarihi / Accepted: 14.06.2019

GİRİŞ

Buzullar, küresel ısınmadan en çok etkilenen bölgedir ve iklim değişikliklerinin anlaşılması açısından en önemli veri kaynağı olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar (Çiner ve Sarıkaya, 2013). Jeolojik devirlerde buzların kuzey güney hareketleri sonucunda Kuzey Amerika ve Avrupa'da birçok göl oluşmasına neden olmuştur. Ülkemizde yüksek rakımlı alanlarda bulunan gölleri bu kategoride göller olarak sınıflandırabiliriz (Tanyolaç, 2009).

Erzurum İli içerisinde 12 adet irili ufaklı buzul gölü bulunmaktadır. Bu göller, Mescit Dağı çevresinde 2316 ve 2812 m yüksekte sınırlanmıştır. Bunlardan bazılarında kara ulaşımı bulunmamaktadır. Bu göller antropojenik kaynaklı kirlilikten uzakta bulunmaktadır. Ayrıca bu göller endüstri ve tarım alanlarından da uzakta yer almaktadır.

Ancak göl alanına yaklaşık 500 m mesafede bulunan düzlük alanlar yaz döneminde mera arazisi olarak kullanılmaktadır. Bu araştırma, Tortum İlçesi sınırları içerisinde yer alan buzul göllerinde 2002 yılında yapılmış olan (Şahin, 2002) çalışmadan sonra, bu göllerin fitoplankton türleri ve bazı su kalite parametrelerindeki değişimi incelemek amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE YÖNTEM

Arazi Çalışması

Bu çalışmada, 2016 Ağustos ve 2016 Eylül aylarında 3 buzul gölünden fitoplankton ve su örnekleri toplanmıştır. İstasyonlara ait koordinat bilgileri ve harita çizelge 1 ve şekil 1'de verilmiştir.

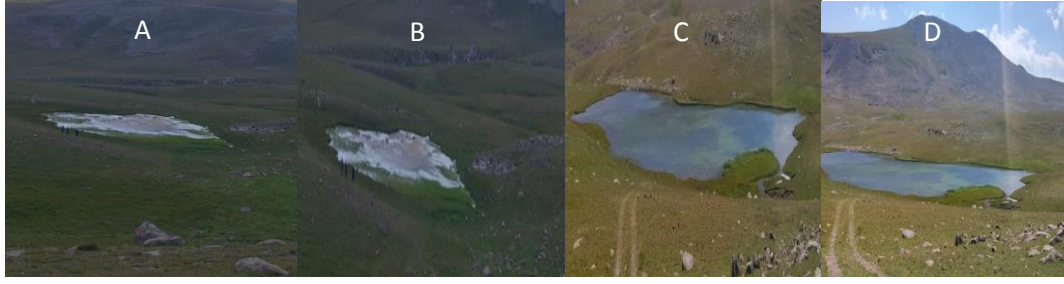
Bu göller yılın büyük bir bölümünde buz altında bulunmaktadır. Örnek alınan göllere ait fotoğraflar şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Buzul göllere ait harita ve istasyonlar

Çizelge 1. Göllerde seçilen istasyonlara ait koordinat bilgileri

İstasyonlar	Koordinat	Yükseklik (m)
1	40° 23.145' K 041° 10.503" D	2877
2	40° 24.070' K 041° 10.911' D	2810
3	40° 39' 7" K 41° 39' 29" D	2815



Şekil 2. İstasyonlara ait fotoğraf [A: 1. Göl (Ağustos), B: 2. Göl (Ağustos), C: 3. Göl (Ağustos), D: 3. Göl (Eylül)]

Laboratuvar Çalışması

Plankton ve su örnekleri 3 buzul gölünden Ağustos 2016 ve Eylül 2016 tarihlerinde toplanmıştır. Su sıcaklığı, çözülmüş oksijen, elektrik iletkenliği ve pH değerleri YSI Multiparametre aleti ile yerinde ölçülmüştür. Fitoplankton örnekleri 50µ göz açıklığına sahip plankton kepçesi ile toplanmış ve yerinde Lugol solüsyonu eklenerek laboratuvara getirilmiştir. Fitoplankton türleri, binoküler mikroskopta (Zeiss marka) 100x, 200x ve 400x büyütme ile literatürlere göre teşhis edilmiştir (Hustedt, 1930; Huber-Pestalozzi, 1938; Huber-Pestalozzi, 1942; Huber-Pestalozzi, 1950; Starmach, 1966; Prescott, 1973; Lind ve Brook, 1980; Komarek ve Fott, 1983; Popovski ve Pfiester, 1990; Cox, 1996; Komarek ve Anagnostidis, 1999; John ve ark., 2002).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fitoplankton örnekleri Ağustos 2016 ve Eylül 2016 tarihleri arasında alınmıştır. Bunun nedeni bu göllerin yaklaşık 10 ay buzla kaplı olmasıdır. Bu çalışmada, Bacillariophyta'dan 39 tür, Chlorophyta'dan 9 tür, Cryptophyta'dan 2 tür, Cyanobacteria'dan 2 tür, Charophyta'dan 3 tür, Euglenophyta'dan 1 tür ve Ochrophyta'dan 1 olmak üzere toplam 57 tür teşhis edilmiştir. Türler için liste çizelge 2'de verilmiştir. Bu göllerde 2002 yılında Haziran ve Eylül aylarında yürütülen çalışmada 90 tür tespit edilmiş ve gruplara göre dağılımı Bacillariophyta'dan 43 tür, Chlorophyta'dan 33 tür, Cyanophyta'dan 11 tür ve Euglenophyta'dan 3 tür olarak bildirilmiştir (Şahin, 2002). Tür çeşitliliğinde

zaman içerisinde artma olmasına rağmen tür sayısında ciddi bir azalma olduğu gözlenmiştir. Fitoplankton toplulukları göllerde değişen koşullara en hızlı cevap veren topluluklar olması nedeniyle çevre şartlarındaki değişimler yüksek kompozisyon çeşitliliğinin oluşumuna neden olur (Scheffer ve ark., 2003).

Aynı bölgede 2002 yılında yürüten çalışmada *Euglena* sp. ve *Phacus* sp. tespit edilirken (Şahin, 2002) bu çalışmada bu türlere rastlanılmamıştır. Ayrıca bu çalışmada filamentöz alglerde artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra Cyanobacteria, Desmidiaceae ve Euglenophyceae sınıflarına ait tür sayılarında azalma gözlemlenirken daha önce tespit edilmeyen Xanthophyceae sınıfına ait tür saptanmıştır.

Bu göllerde Bacillariophyta şubesinde *Cymbella affinis*, *Ulnaria ulna*, *Lindavia ocellata*, *Navicula* ve *Nitzschia* cinslerine ait türlerin içinde bulunduğu 39 tür teşhis edilmiştir. Bu şubedeki türlerin çoğunluğunu pennad diatomlar oluşturmaktadır. Göllerde besin seviyelerine bağlı fitoplankton türlerinde değişim gözlenir. Örneğin centrik diatomların bulunması gölün oligotrofik olduğunu, pennad diatomlar bulunması ise gölün ötrofik düzeyde olduğunu bir göstergesidir (Harper, 1992; Reynolds ve ark., 2002). Bunun yanı sıra *Cyclotella* türleri genelde oligotrofik göllerin, *Ulnaria* ve *Nitzschia* cinsine ait türler ise besince zengin, bulanık suların indikatör türleri olarak bildirilmiştir (Reynolds ve ark., 2002; Padisak ve ark., 2006).

Çizelge 2. Buzul göllere ait fitoplankton tür listesi

<p>Şube Bacillariophyta Sınıf Bacillariophy Takım Bacillariales <i>Nitzschia fibula-fissa</i> Lange-Bertalot <i>N.commutata</i> Grunow <i>N.recta</i> Hantzsch ex Rabenhorst Takım Cocconeidales <i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg Takım Cymbellales <i>Cymbella affinis</i> Kützing <i>C.amphicephala</i> Kützing, F.T. <i>C.aspera</i> (Ehrenberg) Cleve <i>C.cistula</i> (Ehrenberg) O.Kirchner <i>C.cymbiformis</i> C.Agardh <i>Didymosphenia geminata</i> (Lyngbye) Mart.Schmidt <i>Gomphonema minutum</i> (C.Agardh) C.Agardh <i>G.olivaceum</i> (Hornemann) Brébisson <i>G.parvulum</i> (Kützing) Kützing <i>G.truhcatum</i> Ehrenberg <i>Rhoicosphenia curvata</i> (Kützing) Grunow Takım Eunotiales <i>Eunotia monodon</i> Ehrenberg Takım Licmophorales <i>Ulnaria ulna</i> (Nitzsch) Compère Takım Naviculales <i>Caloneis amphisbaena</i> (Bory) Cleve <i>Diadesmis</i> sp. <i>Navicula lanceolata</i> Ehrenberg <i>N.phyllepta</i> Kützing <i>N.rhynchocephala</i> Kützing <i>N.veneta</i> Kützing <i>Pinnularia rupestris</i> Hantzsch <i>Pinnularia</i> sp. <i>Stauroneis thermicola</i> (J.B.Petersen) J.W.G.Lund Takım Rhopalodiales <i>Epithemia turgida</i> (Ehrenberg) Kützing <i>Rhopalodia gibba</i> (Ehrenberg) Otto Müller <i>R.gibberula</i> (Ehrenberg) Otto Müller Takım Surirellales <i>Surirella roba</i> Leclercq Takım Tabellariales <i>Diatoma vulgare</i> Bory <i>Meridion circulare</i> (Greville) C.Agardh <i>M.circulare</i> (Greville) C.Agardh <i>Tabellaria fenestrata</i> (Lyngbye) Kützing <i>T.flocculosa</i> (Roth) Kützing Takım Thalassiosiphysales <i>Amphora ovalis</i> (Kützing) Kützing</p>	<p>Sınıf Coscinodiscophyceae Takım Aulacoseirales <i>Aulacoseria islandica</i> (Otto Müller) Simonsen <i>Melosira.varians</i> C.Agardh Sınıf Mediophyceae Takım Stephanodiscales <i>Lindavia ocellata</i> Pantocsek Şube Charophyta Sınıf Conjugatophyceae Takım Desmidiiales <i>Cosmarium</i> sp. <i>Staurastrum lunatum</i> Ralfs <i>S.cingulum</i> (West & G.S.West) G.M.Smith Şube Chlorophyta Sınıf Chlorophyceae Takım Sphaeropleales <i>Pediastrum boryanum</i> (Turpin) Meneghini <i>P.integrum</i> Nägeli <i>Radiofilum flavescens</i> G.S.West <i>Scenedesmus communis</i> E.Hegewald <i>S.ellipticus</i> Corda <i>S.linearis</i> Komárek <i>S.obliquus</i> (Turpin) Kützing Sınıf Ulvophyceae Takım Ulotrichales <i>Ulothrix</i> sp. Sınıf Zygnematophyceae Takım Zygnematales <i>Spirogyra</i> sp. Şube Cryptophyta Sınıf: Cryptophyceae Takım Chromulinales <i>Chrysostephanosphaera</i> sp Takım Cryptomonadales <i>Cryptomonas ovata</i> Ehrenberg Şube Cyanobacteria Sınıf Cyanophyceae Takım Oscillatoriales <i>Oscillatoria limosa</i> C.Agardh ex Gomont Takım Synechococcales <i>Schizothrix</i> sp. Şube Ochrophyta Sınıf Xanthophyceae Takım Tribonematales <i>Tribonema</i> sp. Şube Euglenophyta Sınıf Euglenophyceae Takım Euglenales <i>Trachelomonas</i> sp.</p>
--	---

Oligotrofik göllerde Desmidiiales takımından türler çoğunlukta yer alırken ötrofik düzeyde göllerde Cyanobakteria'ya ait türler çoğunlukta bulunmaktadır (Harper, 1992; Reynolds ve ark., 2002). Buzul göllerde yürütmüş olduğumuz araştırmamızda, Desmidiiales takımına ait 3 tür ve Cyanobakteria şubesinden 2 tür teşhis edilmiştir. Ayrıca Cyanobakteria'dan *Oscillatoria limosa* türü teşhis edilmiştir ki bu tür Kıvrak (2006) tarafından ötrofik suların indikatör türü olarak sınıflandırılmıştır.

Bu araştırmada, çözülmüş oksijen 5.96 ve 9.56 mg L⁻¹, pH 7.93 ile 8.5, su sıcaklığı 6.5 ile

19.5 °C, elektrik iletkenliği 0.030 ile 0.037 mScm⁻¹ değerleri arasında ölçülmüştür (Çizelge 3). Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği'nde (Anonim 2015) bildirilen çözülmüş oksijen değerine göre bu göller II. kaliteli sular, su sıcaklığına göre ise I. sınıf kaliteli sular sınıfında yer almaktadır. Göllerde 2002 yılında yürüten araştırmada ortalama su sıcaklığı değeri 17 °C, çözülmüş oksijen değeri 9.6 mg L⁻¹ ve pH değeri 7.20 olarak tespit edilmiştir (Şahin, 2002). Su kalite parametrelerine göre geçen 17 yılda büyük bir değişim yaşanmamıştır.

Çizelge 3. Buzul Göllere ait bazı su kalite değerleri

Aylar	İstasyon	Su Sıcaklığı (°C)	Çözülmüş Oksijen (mg L ⁻¹)	pH	Elektrik İletkenliği (mScm ⁻¹)
Ağustos	1.	19.1	5.96	7.93	0.033
	2.	15.2	7.70	8.37	0.037
	3.	19.5	6.70	8.05	0.035
Eylül	1.	10.1	7.4	8.5	0.030
	2.	6.5	9.56	8.3	0.031
	3.	10.5	7.6	8.5	0.032

Buzul gölleri ortalama pH değeri Yüzeysel Su Kalitesi Yönetim Yönetmeliği'ne (Anonim 2015) göre I. sınıf sular sınıfında yer almaktadır.

Toplam çözülmüş katı madde konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik arasında bir ilgi kurmak mümkündür. Suda iyon ya da toplam çözülmüş katı madde konsantrasyonu ne kadar yüksekse, elektriksel iletkenlik de o derece yüksek olmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2002). Bu çalışmamızda ortalama elektrik iletkenliği değeri 0.034 mScm⁻¹ olarak ölçülmüştür; bu değer Yüzeysel Su Kalitesi Yönetim Yönetmeliği'ne (Anonim 2015) göre araştırma alanındaki buzul göller I. sınıf su kalitesi sınıfında yer almaktadır.

SONUÇ

Bu göllerin çevresinde herhangi bir kirlenici kaynağın olmamasına rağmen göllerde kirlilik indikatörü türlerin bulunduğu ve tür çeşitliliğinde de azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu değişimlerin nedeni göllerin doğal sürecin kaynaklı olabileceği gibi, küresel ısınma nedeniyle yağışların azalması ve bunun sonucu olarak kapalı göl statüsünde olan bu göllerin su seviyelerindeki azalmaların etkisinden de kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Buzul göl olarak sınıflandırılan yüksek rakımlı bölgelerde ve yılın büyük bölümünde buzla kaplı olan göllerin araştırılması küresel iklim değişikliğini ve etkilerini ortaya koyması açısından önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje (BAP) Birimi tarafından 2016/226 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonim 2015. Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği. Orman ve Su İşleri Bakanlığı. Sayı: 29327 Resmi Gazete.
- Cox EJ, 1996. Identification of freshwater diatoms from live material. Chapman and Hall, 158 p. London.
- Çiner A, Sarıkaya MA, 2013. Buzullar ve İklim Değişikliği: Geçmiş, Günümüz ve Gelecek. s.19-58. Türkiye’de İklim Değişikliği ve Sürdürülebilir Enerji. Editör: Volkan Ş. Ediger, ENiVA-Enerji ve İklim Değişikliği Vakfı, İstanbul, Türkiye.
- Harper DM, 1992. Eutrophication of freshwaters London: Chapman & Hall 1992, print ISBN 978-94-010-5366-2. Springer, Dordrecht. p. 327.
- Huber-Pestalozzi G, 1938. “Das Phytoplankton des Süsswassers, 1 Teil. Blaualgen, Bakterien, Pilze. In: A. Thienemann (Ed), Die Binnengewasser,” E. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, 342 p., Stuttgart.
- Huber-Pestalozzi G, 1942. “Das Phytoplankton des Süsswassers, 2 Teil. Diatomeen. In: A. Thienemann (Ed), Die Binnengewasser,” E. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, 549 p., Stuttgart.
- Huber-Pestalozzi G, 1950. “Das Phytoplankton des Süsswassers, 3 Teil. Cryptophyceen, Chloromonadien, Peridineen. In: A. Thienemann (Ed),” Die Binnengewasser, E. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, 310 p., Stuttgart.
- Hustedt F, 1930. Bacillariophyta (Diatomeae). Heft 10. In: A. Pascher (Ed), Die Süsswasser-Flora Mitteleuropas, Verlag von Gustav Fisher, Jena, 466 p.
- John DM, Whitton BA, Brook AJ, 2002. The freshwater algal flora of the british isles. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 702 p.
- Komarek J, Anagnostidis K, 1999. Cyanoprokaryota 1. Teil: Chroococcales. In: H. Ettl, G. Gartner, H. Heynig, D. Mollenhauer (Eds), Süsswasserflora von Mitteleuropa, Spektrum Akademischer Verlag, 548 p., Heidelberg.
- Komarek J, Fott B, 1983. Chlorococcales, 7. Teil. 1.Hälfte. In: J. Elster and W. Ohle (Eds), Das Phytoplankton des Süsswassers, E. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, 1043 p., Stuttgart.
- Lind ME, Brook AJ, 1980. A key to the Commoner Desmids of the English Lake District. Freshwater Biol. Assoc. Publ., 123, Cumbria.
- Metcalf E, Eddy M, 2002. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. 4th edition. Mic Graw-Hill, USA. pp. 1816.
- Padisak J, Grigorczyk I, Borics G, Soroczki-Pinter E, 2006. Use of Phytoplankton Assemblages For Monitoring Ecological Status of Lakes Within The Water Framework Directives: the assemblage index. Hydrobiologia, 1-14.
- Popovski J, Pfiester LA, 1990. Dinophyceae (Dinoflagellida), Band 6. In: H. Ettl, J. Gerloff, H. Heynig, D. Mollenhauer (Eds). Süsswasserflora von Mitteleuropa, Gustav Fisher Verlag, 243, Jena.
- Prescott GW, 1973. Algae of the Western Great Lakes Area, 5th ed. WM. C. Brown Co. Publ, 977, Dubuque.
- Reynolds CS, Huszar V, Kruk K, Naselli-Flores L, Melo S, 2002. Towards Classification of the Freshwater Phytoplankton. Journal of Plankton Research, 24; 417-428.
- Scheffer M, Reinaldi S, Huisman J, Weissing FJ 2003. Why plankton communities have no equilibrium: solutions to the paradox. Hydrobiologia, 491; 9-18.
- Starmach K, 1966. Cyanophyta. Flora Slodkowodna Polski., 807 p., Warszawa.
- Şahin B, 2002. Epipellic and Epilithic Algae of the Yedigöller Lakes (Erzurum-Turkey). Turkish Journal of Biology. 26: 221-228.
- Tanyolaç J, 2009. Limnoloji. Hatiboğlu, 294, Ankara.

Mısır Üretiminde Girdi İsrafında Etkili Olan Faktörler: Kahramanmaraş İli Örneği

Emine İKİKAT TÜMER¹

Yeşim AYTÖP^{2*}

Özlem KUŞÇU¹

ÖZET: Tarımsal üretimde kullanılan girdilerin bilinçli ve planlı kullanılması tarımsal üretimin sürdürülebilirliği açısından üzerinde durulması gereken önemli konulardan birisidir. Bu araştırmanın amacı, Kahramanmaraş ilindeki mısır üreticilerinin girdi kullanım düzeylerini ve girdi israfını etkileyen faktörleri belirlemektir. Araştırmanın ana materyalini Kahramanmaraş ilinde 104 üretici ile yüz yüze yapılan anketlerden elde edilen veriler oluşturmaktadır. Verilerin analizinde tanımlayıcı istatistikler ve lojistik regresyon analizinden yararlanılmıştır. Araştırma bulgularına göre, üreticilerin %80,1'inin girdi israfında bulunduğu, en çok sulamada en az ise ilaç kullanımında israf olduğu tespit edilmiştir. Lojistik regresyon model sonucuna göre; eğitim seviyesi ve ailede yaşayan birey sayısı arttıkça girdi israf etme olasılığının azalacağı, yaş arttıkça israf etme olasılığının artacağı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmanın sonuçları ile tarımsal üretimde kullanılan girdi miktarının azaltılması, maliyetlerin düşürülmesi, çiftçi gelirinin artırılması, girdi israfının önlenmesi ve dolayısıyla çevre kirliliğinin önüne geçilmesine yönelik çalışmalara katkı sağlanmış olacaktır. Çalışmanın konunun ilgili paydaşlarına yol gösterici nitelikte bir kaynak olması beklenmektedir.

Anahtar kelimeler: Mısır üretimi, girdi israfı, Kahramanmaraş, Lojistik regresyon

Factors Affecting Input Wastage in Maize Production: The Case of Kahramanmaraş Province

ABSTRACT: The conscious and planned utilize of inputs used in agricultural production is one of the important issues to be considered in terms of sustainability of agricultural production. The aim of this study is to determine the input utilization levels of maize producers and the factors affecting input wastage in Kahramanmaraş. The main material of the study is the data obtained from the surveys conducted with 104 producers in Kahramanmaraş province. Descriptive statistics and logistic regression analysis were used to analyze the data. According to the findings of the study, it was found that 80.1% of the producers wasted input. Moreover, there is the least amount of wastage in using pesticides, while there is the highest amount of wastage in irrigation. According to the logistic regression model; it was concluded that the probability of wastage of input decrease as the education level and the number of people living in the family increase. On the other hand, the possibility of wasting input increases when age of producers increase. The results of the study will contribute to research carried out on reducing the amount of input used in agricultural production, reducing costs, increasing farmer income, preventing wastage of input as well as preventing environmental pollution. The study is expected to be a source for the relevant stakeholders.

Keywords: Maize production, input wastage, Kahramanmaraş, Logistic regression

¹Emine İKİKAT TÜMER (Orcid ID: 0000-0001-6336-3026), Özlem KUŞÇU (Orcid ID: 0000-0002-0384-8838), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

² Yeşim AYTÖP (Orcid ID: 0000-0002-8464-2427), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Pazarcık MYO, Dış Ticaret Bölümü, Pazarcık, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Yeşim AYTÖP, e-mail: yesimmmerral@ksu.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfus artışının süreklilik arz etmesi, bunun yanında tarım alanlarının genişletilebilme olanağının neredeyse imkânsız olması üründen elde edilebilecek verimin artırılmasını gerekli kılmaktadır (Midmore 1993; Ünlü ve Padem, 2009). Tarımsal üretim; gübreleme, zararlılarla mücadele, işleme, sulama gibi girdi kullanımları ile verimli hale getirilmeye çalışılmaktadır (Sönmez ve ark. 2008). II. Dünya savaşından sonra yoğun girdi kullanımıyla yüksek verim elde edilmeye çalışılmış, bilinçsiz kullanılan girdiler önemli sorunları beraberinde getirmiştir. Yanlış girdi kullanımı ve girdi kullanımında bilgi yetersizliği insan, bitki, hayvan sağlığı ve çevreye olumsuz etki bırakmaktadır. 2001 yılında Türkiye’de kullanılan yıllık kimyasal gübre miktarı yaklaşık 1.4 milyon ton iken 2017 yılında %57’lik artış göstererek yaklaşık 2.2 milyon tona ulaşmıştır (Anonim, 2017). Tarımsal üretimde kullanılan tarım ilacı miktarı yıllık 40 bin ton ile dünya ortalamasının oldukça altındadır. Dünya’da birim alanda kullanılan yıllık tarım ilacı miktarı 4.91 kg/ha iken Türkiye’de 1.63 kg/ha’dır (Arslan ve Çiçekgil, 2018). Bu sonuç üreticilerin ilaç ambalajları üzerinde yazan dozajları dikkate aldıklarını göstermektedir. Türkiye’de kullanılan suyun yaklaşık %74’ü tarımsal üretimde en önemli girdi olarak sulamada kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yüzey sulamada su kaybı %35-60 arasında iken, yağmurlama ve damla sulama sistemleri ile bu oran %5-25 arasında değişmektedir. Bilinçsiz sulama ile (su aşırı verildiğinde) toprak erozyonu, taban suyu yükselmesi tuzlanma ve çoraklaşma gibi sonuçlar ortaya çıkarken, sulamanın gecikmesiyle de bitkide stres oluşmakta ve verim kayıplarına yol açmaktadır (Anonim, 2018).

Fazla girdi kullanımı ile ilgili tarla bitkileri, bahçe bitkileri, toprak bilimi alanlarında çeşitli çalışmalar yapılarak girdi

kullanımının verime etkisi araştırılmıştır (Olhan, 1997; Büyük, 2006; Sarımemetoğlu, 2007; Karnez, 2010; Uygun ve ark. 2010; Uçak, 2013; Yolcu, 2014). Araştırmanın ekonomik yönü ve girdi kullanımında üretici bilinç düzeyini inceleyen çalışmaların (Çelik, 2000; İnan, 2001; Tutar ve ark. 2012; Alben, 2013; Ünver, 2016; Güldal ve Özçelik, 2017) sayısı oldukça sınırlıdır. Bunun yanı sıra gübre, su ve ilacı ele alarak girdi israfını araştıran bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bitki, hayvan ve insan sağlığı ile çevreye zarar veren fazla girdi kullanımının araştırılması hem sağlık hem de ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Bu araştırmanın amacı Kahramanmaraş ilindeki mısır üreticilerinin girdi kullanım düzeylerini, girdi israfı ve girdi israfını etkileyen faktörleri belirlemektir. Çalışmanın sonuçları ile tarımsal üretimde kullanılan girdi miktarının azaltılması, maliyetlerin düşürülmesi, çiftçi gelirinin artırılması, girdi israfının önlenmesi ve dolayısıyla çevre kirliliğinin önüne geçilmesine yönelik çalışmalara katkı sağlanmış olacaktır. Çalışmanın konunun ilgili paydaşlarına yol gösterici nitelikte bir kaynak olması beklenmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmanın ana materyalini, 2018 yılında Kahramanmaraş ili Onikişubat ve Dulkadiroğlu ilçelerinde mısır üretimi yapan üreticilerle yapılan anketlerden elde edilen veriler oluşturmaktadır. Görülecek çiftçi sayısının belirlenmesinde oransal örnek hacmi formülü kullanılmıştır (Newbold, 1995)

Araştırma kapsamına alınan ilde mısır üreten işletme sayısı 5074’ tür. Buna göre, %99 güven aralığı ve %10 hata payı için örnek hacmi 104 olarak hesaplanmıştır.

$$n = \frac{Np(1-p)}{(N-1)\sigma_{\hat{p}_x}^2 + p(1-p)} \quad (1)$$

$\sigma_{p_x}^2$: Oranın Varyansı, n: Örnek hacmi, N: Anakitle, p:mısır üreticilerinin oranı (maksimum örnek hacmine ulaşmak için p= 0.5 alınmıştır.).

Verilerin analizinde tanımlayıcı istatistikler ve lojistik regresyon analizinden yararlanılmıştır.

Lojistik regresyon analizi

Lojistik regresyon; bağımlı değişkeninin iki veya daha fazla kategorilerde gözlemlendiği durumlarda bağımsız değişkenlerle arasındaki ilişkinin ortaya konulmasında kullanılan bir yöntemdir (Gujarati, 1995; Özdamar, 1999; Aytıp, 2018).

İki düzeyli lojistik modele ilişkin varsayımlar şöyledir:

i) $y_i \in (0,1)$, $i=1,2,3,\dots,N$

$$ii) P(y_i=1/ x_i) = \frac{\exp(\beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} \dots \beta_k x_{ki})}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} \dots \beta_k x_{ki})} \quad (2)$$

iii) y_1, y_2, \dots, y_n 'ler istatistik olarak bağımsızdır.

iv) Bağımsız değişkenler birbirine bağımlı değildir (Aktaş ve Erkuş, 2009).

Lojistik regresyon modelinin yorumlanmasında odds oranı kullanılmaktadır. Odds oranı bir durumun gözlenme ihtimalinin gözlenmeme ihtimaline oranlanmasıyla hesaplanır (Süt ve Şenocak, 2007).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Anket yapılan üreticilere ve işletmelere ait bazı özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Üreticilerin ortalama yaşının 52.51 yıl, aldıkları eğitim süresinin ise ortalama 6.98 yıl olduğu belirlenmiştir. Ankete katılanların hanelerinde ortalama 7.03 kişi yaşadığı, ailede tarımsal üretimle uğraşan birey sayısının ortama 1.21 kişi olduğu tespit edilmiştir. Anket yapılan üreticilerin tarımsal üretim tecrübeleri 34.52 yıl iken tarımdan elde ettikleri gelir yıllık 38403.85 TL'dir (Çizelge 1). Araştırma sonucuna benzer şekilde Kahramanmaraş ilinde mısır üreticileri ile yapılan başka bir çalışmada üreticilerin

Üreticilere anket aşamasında girdi kullanımı ve girdi (gübre, su, ilaç tohum) israfı konusunda açıklama yapılmıştır. Bu çalışmada konu hakkında üretici bilinçlendirilmesi yapıldığı için üretici beyanları esas alınarak girdi israf etme durumları belirlenmiştir. Bu araştırmada bağımlı değişkenin 1 (girdi israf edenler) ve 0 (girdi israf etmeyenler) olarak kodlandığı binary lojistik regresyon modeli kullanılmıştır.

$$E(y_i) = \eta = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} \dots + \beta_k x_{ki}$$

$E(y_i)$ ise $-\infty, \infty$ arasında yer almaktadır.

ortalama yaşı 53.5 yıl, ailede yaşayan birey sayısı 5.26 kişi olarak hesaplamıştır (Candemir ve ark.,2017). Aynı ilde yapılan bir diğer çalışmada ise mısır üreticilerinin ortalama yaşı 54.9 yıl tarımsal üretim tecrübesi 32.8 yıl olarak tespit edilmiştir (Paksoy ve Ortasöz, 2018).

Üreticiler ortalama 79.98 da alanda tarımsal üretim faaliyetini sürdürmekte, arazilerin %63,93'ünü (55.13 da) mısır üretimine ayırmaktadırlar. Sahip olunan büyükbaş hayvan sayısı ise ortalama 1.96 baştır. Paksoy ve Ortasöz (2018) araştırmalarında mısır üretim alanının ortalama 70.89 da olduğunu tespit etmişlerdir. Candemir ve ark. (2017) Kahramanmaraş ili Pazarcık ilçesinde 2013 yılında yaptıkları araştırmalarında üreticilerin mısır tarımı yaptıkları ortalama arazi büyüklüğünün 81.48 da olduğunu tespit etmişlerdir. Üreticiler dekara 1147.40 kg ürün almakta ve üreticilerin bu ürünü elde etmeleri

için ortalama 115 kg da⁻¹ gübre kullanmaları gerekmektedir. Ancak üreticiler gübreleme işlemini ortalama 2.08 kez yapmakta ve mısır üretimi boyunca ortalama 97.97 kg da⁻¹ gübre kullanmaktadırlar. Üretimde kullanılması gerekenden fazla gübre kullanan üreticilerin

oranı %18 iken, kullanılan gübre miktarının %2.45 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Candemir ve ark. (2017) Kahramanmaraş ilinde yaptıkları araştırmalarında gübre kullanım miktarını 105.62 kg da⁻¹ bulmuşlardır.

Çizelge 1. Üreticilere ve işletmelere ait bazı özellikler

	Ortalama	Std. Sapma
Üreticilere ait bazı özellikler		
Yas (yıl)	52.51	9.365
Eğitim (yıl)	6.98	2.48123
Aile birey sayısı	7.03	1.663
Ailede tarımsal üretimle uğraşan birey sayısı	1.21	0.942
Tarımsal üretim tecrübesi (yıl)	34.52	12.173
Tarımsal yıllık gelir (TL)	38403.85	49416.895
İşletmeye ait bazı özellikler		
İşletme alanı (da)	79.98	96.865
Mısır üretim alanı (da)	55.13	71.739
Büyük baş hayvan sayısı	1.96	4.342

Üreticiler mısır üretim faaliyetinde ortalama 7.72 kez sulama yaptıklarını belirtmişlerdir. Fazla sulama yapan üreticilerin oranı %71'dir. Üreticilerin mısır tarımında kullanması gereken su miktarı ortalama 1800 ton da⁻¹'dir. Üreticiler kullanmaları gereken su miktarından %18.97 daha fazla su kullanmaktadırlar. Girdi israfının en çok yapıldığı alanın sulama olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2). Uçak (2013) mısır bitkisinde sulamada %20 oranına kadar kısıntı yapılabileceğini damla sulama yöntemi ve doğrudan ekim koşullarında daha az girdi ile karlı bir üretim yapılabileceğini tespit etmiştir.

Üreticiler mısır tarımında ortalama 1.92 kez ilaçlama yapmaktadırlar. Üreticilerin %15.38'i fazla ilaçlama yaptıklarını düşünmelerine rağmen, fazla kullanım oranı %1.15'tir. Üreticiler mısır üretiminde kullanacakları ilaç miktarını belirlerken ilaç ambalajlarında yer alan kullanım dozlarını

dikkate almaktadırlar. Bu oranın düşük çıkmasındaki en önemli nedeni ilaçların ambalajların üzerinde kullanım dozlarının belirtilmesidir. Bunun yanı sıra tarım ilaçlarının pahalılığı, fazla verildiğinde verim kaybı ilaç kullanımının planlı yapılmasını teşvik etmektedir. İsrafın en az olduğu girdi ilaç olarak belirlenmiştir. Demircan ve Aktaş (2004) Isparta ilinde yaptıkları araştırmalarında üreticilerin %51.09'unun ilaçlamada doz ayarlamasını yazılı tarifelere göre yaptığını tespit etmiştir. Ceyhan ve ark. (2000) Samsun ilinde yaptıkları araştırmalarında mısır üreticilerinin önerilen dozda ilaç kullandıklarını tespit etmişlerdir.

Girdi israfında etkili faktörleri belirlemek amacıyla Lojistik Regresyon modelinden yararlanılmıştır. Modelde bağımlı değişken israf edenler '1', israf etmeyenler '0' olarak kodlanmıştır. Çizelge 3'te modele dahil edilen tüm değişkenlerin açıklamaları, ortalamaları ve standart sapmaları verilmiştir.

Çizelge 3'teki verilerle koşulan model istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($\chi^2=27.874$ $p<0.01$). Modelde kullanılan bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkeni doğrulama oranı (%87.8), yatay kesit verileri için oldukça yüksektir. Elde edilen sınıflandırma tablosuna göre model tüm üreticilerin %87.8'ini doğru sınıflamıştır. Modelin -2 Loglikelihood değeri 62,549, Cox&Snell R^2 değeri 0.248 ve Nagelkerke R^2 değeri 0.411 olarak bulunmuştur. Cox&Snell R^2 ve Nagelkerke R^2 değeri çoklu regresyondaki R^2 değeri ile aynı açıklanır (Field, 2005; Çokluk ve ark. 2012). Her iki değerde

lojistik model tarafından açıklanan varyans miktarını gösterir. Cox&Snell R^2 hiçbir zaman 1'e ulaşamadığı ve yorumlanması da kolay olmadığı için Nagelkerke R^2 değeri hesaplanır. Nagelkerke R^2 katsayısı ranjin 0-1 arasında değişmesini sağlamak adına Cox&Snell katsayısının modifikasyona uğramış şeklidir. Bu nedenle Nagelkerke R^2 değeri her zaman daha yüksek çıkar (Hair ve ark. 2006; Garson, 2008; Çokluk ve ark. 2012). Lojistik Regresyon model sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir. Çalışmada modelde istatistiki açıdan anlamlı bulunan değişkenler açıklanmıştır.

Çizelge 2. Girdi kullanımına ait bilgiler

		Ortalama	Std. sapma
Gübre	Gübreleme sayısı	2.08	0.302
	Gübre miktarı (kg da^{-1})	97.97	12.926
	Fazla gübre kullanan üretici sayısı (%)	18.00	
	Fazla gübre kullanım miktarı (%)	2.45	6.75
Su	Sulama sayısı	7.72	1.698
	Fazla sulama yapan üretici sayısı (%)	71.00	
	Fazla su kullanım oranı (%)	18.97	18.994
İlaç	İlaçlama sayısı	1.92	0.360
	Fazla ilaçlama yapan üretici sayısı (%)	15.38	
	Ambalajın üzerindeki ilaç dozundan fazla kullanım oranı (%)	1.15	2.892

Model sonucuna göre; girdi israfı ile eğitim durumu arasında negatif yönlü ve istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Eğitim seviyesindeki bir yıllık artış girdi israf etme olasılığını $[(1-0.732)*100]$ %26.8 azaltacaktır. Eğitim seviyesi arttıkça girdi israf etme olasılığının daha düşük olması beklenen bir durumdur. Eğitim seviyesi ile bilinç düzeyinin doğru orantılı olduğu düşünüldüğünde üreticilerin girdi kullanımında daha dikkatli olacakları düşünülmektedir.

Girdi israfı ile yaş arasında pozitif ve istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki sözkonusudur. Yaşın bir yıl artması durumunda girdi israfında bulunma olasılığı 1.1 kat artacaktır. Yaşlı üreticilerin gençlere göre tarımsal üretim uygulama metotlarını değiştirmeleri daha zordur. Yaşı daha büyük olan üreticilerin daha çok geleneksel yöntemleri uyguladıkları söylenebilir (Çizelge 4). Genç üreticilerin ise yeniliklerden haberdar olma ve yenilikleri uygulama oranları daha yüksektir (Kızılaslan ve Ünal, 2013).

Çizelge 3. Modeldeki değişkenlere ait bilgiler

Bağımlı Değişken	Açıklama	Ortalama	Std. spm.
Girdi_israfı	İsraf edenler:1 İsraf etmeyenler:0	0.81	0.398
Bağımsız değişkenler			
Egitim	Yıl (Sürekli değişken)	6.98	2.481
HHB	Ailede yaşayan birey sayısı (sürekli değişken)	7.03	1.663
Destek_yararlanma	Tarımsal desteklerden yararlanma durumu (1: yararlanan, 0: yararlanmayan)	0.84	0.372
Sulama_sorun	Sulama sorunu olanlar: 1 Sulama sorunu olmayanlar:0	0.38	0.486
Sulama_organisi	Sulama birliğine üye olanlar:1 Üye olmayanlar:0	0.52	0.502
Çiftlik_gübresi	Çiftlik gübresi kullanan:1, Kullanmayan:0	0.12	0.322
Yas	Yıl (sürekli değişken)	52.51	9.365
Koop_uye	Kooperatife üye olan:1, olmayan:0	0.11	0.309
G_hanegeligir	Düşük gelir:1, orta gelir:2, yüksek gelir:3	1.71	0.478
İşletme alanı	Dekar (sürekli değişken)	79.98	96.865

Çizelge 4. Girdi israfını etkileyen faktörlerin lojistik regresyon analizi

	B	Standart hata	Wald istatistiği	P değeri	Exp(B)
Egitim	-0.312	0.150	4.324	0.038	0.732
G_hanegeligir	0.978	0.725	1.822	0.177	2.660
Yaş	0.092	0.053	2.994	0.084	1.097
HHB	-0.919	0.374	6.055	0.014	0.399
Koop_uye	-0.492	1.027	0.230	0.632	0.611
Sulama_sorun	-2.197	0.785	7.840	0.005	0.111
Sulama_organisi	0.880	0.685	1.652	0.199	2.410
Destek_yararlanma	0.649	1.050	0.382	0.536	1.914
Çiftlik_gübresi	0.789	1.314	0.360	0.548	2.200
İşletme alanı	0.002	0.004	0.298	0.585	1.002
Sabit terim	4.030	3.301	1.490	0.222	56.285

Overall percentage: %87.8

-2 Loglikelihood: 62.549

Cox&Snell R²:0.248Nagelkerke R²: 0.411

Ki-kare:27.874

(p değeri):0.000

Girdi israfı ile ailede yaşayan birey sayısı arasında istatistiki açıdan anlamlı ve negatif yönlü bir ilişki olduğu gözlemlenmektedir. Ailedeki birey sayısı bir kişi arttığında üreticinin girdi israf etme olasılığı %60.1 azalacaktır. Üreticilerin bakmakla yükümlü olduğu kişi sayısı arttığında üreticiler maliyetlerini azaltmak isteyecekler, diğer bir ifadeyle girdileri israf etmeden kullanarak maliyetlerini düşürecek ve böylece yaşam standartlarını sabit tutabilecek ya da yükseltebileceklerdir.

Girdi israf etme durumu ile sulama sorunu bulunması arasında ters yönlü ve istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki vardır. Sulama sorunu olan bir başka ifadeyle su temininde zorluk çeken üreticilerin girdi israfında bulunma olasılığı %89.9 daha azdır.

SONUÇ

İlaç, gübre ve özellikle suyun yeterli, dengeli ve israf edilmeden kullanılması bitki, hayvan, insan ve çevre açısından büyük öneme sahiptir. Bunun yanı sıra gelecek nesillerin gıda ihtiyaçlarını karşılayabilmeleri için gerekli olan su ve temiz çevreye dünyada olduğu gibi Türkiye’de de büyük önem verilmektedir.

Bu çalışma Kahramanmaraş ilindeki mısır üreticilerinin girdi kullanım düzeylerini ve girdi israfını etkileyen faktörleri belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Çalışma sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde üreticilerin önemli bir kısmının (%80,1) mısır üretiminde girdi israfı yaptıkları görülmektedir. En fazla israf edilen girdi su olurken bunu sırasıyla gübre ve ilaç takip etmektedir. Sulama kooperatifleri ve sulama birliklerinin fazla ve bilinçsiz su kullanımının olumsuz etkileri konusunda yapacakları bilgilendirme çalışmaları bu konuda farkındalığın artmasına katkı sağlayacaktır. Gübre kullanım miktarı dünya ortalamasına yakın olmasına rağmen ürün verimleri dünya ortalamasının oldukça altında kalmaktadır. Bu

sonuç gübrelemenin planlı ve bilinçli bir şekilde yapılmadığını ortaya koymaktadır. Üreticilerin ilaçların ambalajlarında yazan dozları dikkate almaları, ilaçların pahalı olması gibi nedenlerle girdi israfının en az olduğu aşama ilaçlamadır.

Çalışmanın amacına ulaşmak için Lojistik regresyon model kullanılmış ve model sonucuna göre; eğitim seviyesi ve ailede yaşayan birey sayısı arttıkça girdi israf etme olasılığının azalacağı, yaş arttıkça israf etme olasılığının artacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Araştırma bölgesinde orta yaş ve üzerindeki üreticilere fazla girdi kullanmanın özellikle aşırı sulamanın dezavantajları hakkında eğitimler verilmelidir. Bunun yanı sıra bu üreticilere yağmurlama ve damla sulama yöntemleri ve avantajları hakkında bilgi veren seminerler düzenlenebilir. Bu konuda üreticileri bilinçlendirmek için tarımsal üretim ile ilgili konularda TV programları yapan kanallarda ya da bu programların yayın akışı sırasında girdi israfı ile ilgili kamu spotu yayınlanabilir.

Çalışmanın sonuçları ile tarımsal üretimde kullanılan girdi miktarının azaltılması, maliyetlerin düşürülmesi, çiftçi gelirinin artırılması, girdi israfının önlenmesi ve dolayısıyla çevre kirliliğinin önüne geçilmesine yönelik çalışmalara katkı sağlanmış olacaktır. Çalışmanın konunun ilgili paydaşlarına yol gösterici nitelikte bir kaynak olacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aktaş C, Erkuş O, 2009. Lojistik Regresyon Analizi İle Eskişehir’in Sis Kestiriminin İncelenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8 (16): 47-59.
- Alben E, 2013. Kahramanmaraş İli Türkoğlu İlçesinde Çiftçilerin Zirai İlaçları Bilinçli Bir Şekilde Kullanmalarına Etki Eden Faktörler, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Anonim, 2017. Bitki Besleme İstatistikleri, <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Bitki-Besleme-ve-Tarimsal-Teknolojiler/Bitki-Besleme-Istatistikleri> (Erişim tarihi: 26/02/2019).
- Anonim, 2018. Tarımda Su Tasarrufu http://suyonetimi.ankara.edu.tr/wp-content/uploads/site_s/88/2016/05/TARIMDA-SU-TASARRUFU.pdf (Erişim tarihi: 26/02/2019)
- Arslan S, Çiçekgil Z, 2018. Türkiye’de Tarım İlacı Kullanım Durumu ve Kullanım Öngörüsü. TEAD, 4(1): 1-12.
- Aytop Y, 2018. Maraş Biberi’nin Ekonomik Analizi ve Üretici Memnuniyeti, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (Basılmamış)
- Büyük G, 2006 Çukurova Koşullarında Mısır Çeşitlerine Değişik Dönemlerde Uygulanan Farklı Azot Dozlarının Azot Kullanım Etkinliğine Tane Verimine ve Kaliteye Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (Basılmış)
- Candemir S, Kızılaslan M, Kızılaslan H, Uysal O, Aydoğan M, 2017. Kahramanmaraş İlinde Dane Mısır ve Pamuk Üretiminde Girdi Gereksinimi ve Karlılıkları Açısından Karşılaştırmalı Analizi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 4(1): 1–8
- Ceyhan V, Bozoğlu M, Cinemre HA., 2000. Bafra ve Çarşamba Ovalarında Kimyasal Madde Kullanım Düzeyi ve Çevresel Etkileri. IV. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 6-8 Eylül 2000, Tekirdağ.
- Çelik N, 2000. Tarımda Girdi Kullanımı ve Verimliliğe Etkileri. İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü Tarım Dairesi, Uzmanlık Tezi, Ankara, 143s.
- Çokluk Ö, Şekercioğlu G, Büyüköztürk Ş, 2012. Sosyal Bilimler İçin Çok Değişkenli SPSS ve LISREL Uygulamaları. PEGEM Akademi, 2. Baskı ISBN: 978-605-5885-67-0 414s.
- Demircan V, Aktaş A, 2004. Isparta İli Kiraz Üretiminde İlaç Kullanım Düzeyi İle Üretici Eğilimlerinin Belirlenmesi. Tarım Ekonomisi Dergisi, 9, 51-65
- Field A, 2005. Discovering Statistics Using Spss (2nd Ed.). London: Sage.
- Garson GD, 2008. Logistic Regression. <http://www2.chass.ncsu.edu/garson/pa765/logistic.htm> (Erişim Tarihi: 20.05.2017)
- Gujarati ND, 1995. Basic Econometrics, McGraw-Hill. Third Edition, USA.
- Güldal, H.T. Özçelik, A. 2017. Buğday Yetiştiriciliğinde Toprak Analizi Sonucuna Göre Kullanılan Gübrenin Maliyete Etkilerinin Belirlenmesi: Konya İli Cihanbeyli İlçesi Örneği, ADÜ Ziraat Dergisi, 14(1):9-15
- Hair JF, Black W, Babin B, Anderson RE, Tatham RL, 2005. Multivariate Data Analysis. (5th Ed.). Upper Saddle River, Nj: Prentice Hall.
- İnan H, 2001. Konya İlinde Zirai İlaç Bayilerinin Mesleki ve Bilgi Düzeyleri Bakımından Durumu İle Çiftçilerin Zirai Mücadele Uygulamaları Üzerine Bir Araştırma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi, (Basılmış)
- Karnez E, 2010. Aşağı Seyhan Ovasında Buğday ve Mısır Üretim Alanlarında Azot Bütçesine İlişkin Girdi ve Çıktıların İrdelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (Basılmış)
- Kızılaslan N, Ünal Y, 2013. Çiftçilerin Tarımsal Yayım Farkındalıklarının Belirlenmesi (Tokat/Erbaa Örneği). Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, 5: 1-19
- Midmore DJ, 1993. Agronomic Modification of Resource Use and Intercrop Productivity. Field Crops Research 34, 357-380.
- Newbold P, 1995. Statistics for Business and Economics. Prentice-Hall International, New Jersey, 867pp.
- Olhan E, 1997. Türkiye’de Bitkisel Üretimde Girdi Kullanımının Yarattığı Çevre Sorunları ve Organik Tarım uygulaması. Manisa İli Örneği, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 206s.
- Özdamar K., 1999. Paket Programlar İle İstatistiksel Veri Analizi. Kaan Kitabevi, 2. Baskı, ISBN: 975-6787-02-3 Eskişehir, 499s.

- Paksoy M, Ortasöz N, 2018. Kahramanmaraş İli Pazarcık İlçesinde Mısır Üretim Faaliyetinin Ekonomik Analizi, KSÜ Tarım Ve Doğa Dergisi 21(Özel Sayı): 95-101
- Sarımehmetoğlu G, 2007. Farklı Sulama Uygulamaları Altında Mısır Çeşitlerinin Sulama Suyu ve Gübre Kullanım Etkinliği. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Sönmez İ, Kaplan M, Sönmez S, 2008. Kimyasal Gübrelerin Çevre Kirliliği Üzerine Etkileri ve Çözüm Önerileri. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi, 25(2):24-34.
- Süt N, Şenocak M, 2007. Relatif Risk Ölçütünün Odds Oranı, Atfedilen Risk ve Tedaviye Gerekli Sayı Ölçütleriyle Karşılaştırılması. The Official of Journal of Trakya University Faculty Of Medicine, 24(3): 213-226 .
- Tutar F, Kılıç N, Aytekin S, 2012. Türkiye’de Suyun Ekonomik Analizi. Adıyaman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 9: 231-246.
- Uçak AB, 2013. Doğrudan ve Geleneksel Ekim Yöntemlerinin ve Farklı Su Düzeylerinin Mısırın Su-Verim İlişkilerine Etkisi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Uygun N, Ulusoy MR, Satar S, 2010. Biyolojik Mücadele. Türk. Biyo. Muc. Derg., 1(1): 1-14
- Ünlü H, Padem H, 2009. Organik Domates Yetiştiriciliğinde Çiftlik Gübresi, Mikrobiyal Gübre ve Bitki Aktivatörü Kullanımının Verim ve Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri. Ekoloji 19(73): 1-9
- Unver A, 2016. Su Kaynaklarının Yönetimi ve Çevresel Sürdürülebilirlik Açısından Sulama Kooperatifleri, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yolcu R, 2014. Diyarbakır Koşullarında Damla Sulama İle Sulanan Silajlık Mısırdaki Farklı Sulama Düzeylerinin Ve Farklı Dönemlerde Uygulanan Azotlu Gübrenin Verim ve Verim Özelliklerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).

Fındık Üreticilerinin Tarım Sigortasına Olan Yaklaşımları ve Geleceğe Yönelik Tutumlarının Belirlenmesi: Düzce İli Örneği

Harun KABAOĞLU^{1*}, Avni BİRİNCİ²

ÖZET: Bu araştırma, fındık üretiminin yoğun olarak yapıldığı Düzce iline bağlı tüm ilçelerde, tarım sigortası yaptıran ve yaptırmayan üreticilerin tarım sigortasına olan yaklaşımları ve geleceğe yönelik tutumlarını ölçmek amacıyla yapılmıştır. Düzce il merkezi ve 7 ilçede fındık üretimi yapan üreticilerden; tarım sigortası yaptıran 96 kişi ve tarım sigortası yaptırmayan 223 kişi ile 2016 yılında yüz yüze görüşmek suretiyle anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Yöntem olarak basit tesadüfi örnekleme yöntemi kullanılmış ve anket sonucunda elde edilen verilerin oransal dağılımları yapılmıştır. Tarım sigortası yaptırmayan üreticilerin, tarım sigortası yaptırmama nedenleri arasında en yüksek oranı (%20) arazinin küçük olması almaktadır. Tarım sigortası yaptıranların ise sigorta yaptırmama nedenleri arasında en yüksek oranla (%31.5) riske girmekten çekinmeyi neden olarak görmekte-dirler.

Anahtar kelimeler: Düzce, fındık, tarım sigortası

Approaches of Hazelnut Producers to Agricultural Insurance and Determination of Attitudes Towards Future: The Case of Duzce Province

ABSTRACT: This research was carried out in order to measure the attitudes of the producers who do or do not have agricultural insurance to the agricultural insurance and their attitudes towards the future. Duzce province and 7 districts of hazelnut producers; The survey was conducted in 2016 with face-to-face interviews with 96 people who did not have agricultural insurance and 223 people who did not have agricultural insurance. As a method, simple random sampling method was used and proportional distribution of the data obtained from the survey was done. The highest rate (20%) of the producers who do not make agricultural insurance is the reason of not having agricultural insurance. The highest rate of insurance insurance (31.5%) among those who make agricultural insurance is considered to be the reason to hesitate to risk.

Key words: Duzce, hazelnut, agricultural insurance

¹ Harun KABAOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-9389-2452), İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Düzce, Türkiye

² Avni BİRİNCİ (Orcid ID: 0000-0003-0370-1454), Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Erzurum, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Harun KABAOĞLU, e-mail: harun.kabaoglu@tarimorman.gov.tr

GİRİŞ

Sigorta kavramı en genel ifadeyle; “bireylerin ve işletmelerin, gelecekte karşılaşılabilecekleri olası risklerin olumsuz sonuçlarını ortadan kaldırmak ya da azaltmak amacıyla oluşturulmuş bir risk yönetim sistemi” şeklinde tanımlanabilir (Keskinkılıç, 2013).

Tarımsal üretimi olumsuz etkileyen başta don, dolu, kuraklık, sel, deprem, fırtına ve benzeri doğal afetlerin meydana gelmesi ile üreticilerin gelirlerinde önemli kayıplar yaşanmakta ve üretimin sürdürülmesi kesintiye uğramaktadır. Bu ve benzer nedenlerle üreticiler sık sık meydana gelen doğal afetler sonucunda tarımsal üretimden soğumakta ve zamanla üretimden yavaş yavaş çekilmektedirler.

Yaşanan doğal afetler sonucunda tarımsal gelirlerinde önemli oranda kayıplar yaşayan üreticiler, oluşan bu kayıplarının telafi edilmesi için devletin kapısını çalmakta ve uğramış oldukları afet zararlarının karşılanmasını istemektedirler. Afetlerin yaşandığı bazı yıllarda devlet kısmi afet yardımı, bazı yıllarda ise üretici kredilerinin bir yıl ertelenmesi için kararname çıkarmaktadır. Devletin yapmış olduğu bu gibi yardımlar üreticilerin memnuniyetsizliklerini gidermede yetersiz kalmaktadır.

Türkiye’de tarım sigortaları uygulamaları ilk olarak 1957 yılında, özel sigorta şirketleri tarafından bitkisel ürünlerde dolu riskine karşı sigorta yapmalarıyla başlamıştır. Bunu 1960 yılında hayvan, 1984 yılında kümes hayvanları, 1990 yılında su ürünleri ve 1991 yılında üzüm bağlarında pilot uygulama olarak don sigortası uygulaması takip etmiştir. Ancak sigorta uygulaması bağımsız bir yasal zeminin oluşturulamaması nedeniyle başarıya ulaşamamıştır. Daha sonra tarımsal sigortacılık alanında yapılan çalışmalar sonucunda 5363 sayılı “Tarım Sigortaları Kanunu” 21/06/2005 tarihinde, Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe girmiştir (Anonim, 2017).

Doğal afetler sonucunda meydana gelen gelir kayıplarını telafi etmek amacıyla üreticilerin desteklenmesi gerekmektedir. Bu nedenle sigortacılık, risk yönetiminde devletler tarafından tercih edilmektedir. Fakat bazı yıllarda meydana gelen büyük risklerden dolayı özel sigortacılık tek başına yeterli olamamaktadır. Tarımsal ürünlerin sigorta edilebilmesi için risklerin meydana getireceği ekonomik yükün paylaşılması gerekmektedir. Bu nedenle kaynakların etkin kullanımı ve sistemin tek elden yönetilmesi amacıyla Tarım Sigortaları Havuzu kurulmuştur (Anonim, 2017).

Bu çalışmada, fındık üretiminin yoğun olarak yapıldığı Düzce iline bağlı tüm ilçelerde, tarım sigortası yaptıran ve yaptırmayan üreticilerin tarım sigortalarına olan yaklaşımları ve geleceğe yönelik tutumlarının ortaya konulması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırma materyali birincil ve ikincil kaynaklardan derlenen verilerden oluşmuştur. Düzce ilini temsilen tüm ilçelerde fındık üretimi yapan 319 işletme ile yürütülen anket çalışması verileri araştırmanın birincil kaynağını oluşturmuştur. İkincil verileri ise Tarım ve Orman Bakanlığı Düzce İl Müdürlüğü, TARSİM verileri ve konu ile ilgili derleme, inceleme ve araştırmalardan sağlanmıştır.

Yöntem

Düzce’de fındık üretiminin yapıldığı tüm ilçeler (Düzce Merkez, Akçakoca, Cumayeri, Çilimli, Gölyaka, Gümüşova, Kaynaşlı ve Yiğilca) araştırma bölgesini oluşturmaktadır. Araştırmanın bu bölgede yapılmasının nedenleri; Türkiye’de fındık üretimi yapılan en önemli illerin başında gelmesi ve bölgede benzer bir araştırmanın yapılmamış olmasıdır. Bu çalışmada Düzce ili genelinde 2016 yılı Çiftçi Kayıt Sistemine kayıtlı 23 765 fındık

üreticisinden örnekleme yoluyla seçilen çiftçilerle anket yapılmıştır. Araştırma alanı olarak seçilen ilçelerde, tarım sigortası yaptıran ve yaptırmayan fındık üreticileri ile anket çalışması yapılmıştır. Anket sayısı Ana Kitle Oranlarına Dayalı Basit Tesadüfi Örnekleme Yöntemi ile tespit edilmiş, %95 güven aralığı ve %5 hata payı kullanılmıştır (Newbold, 1995).

$$n = \frac{Np(1-p)}{(N-1)\sigma_p^2 + p(1-p)}$$

Bu formülde; n: Örnek büyüklüğü, N: Popülasyondaki işletme sayısı, σ_p^2 : Oranın varyansı, r: Ortalamadan sapma (%5), $Z_{\alpha/2}$: z cetvel değeri (1.6), p : Sigorta yaptırmak isteyenlerin olası oranı (0.3)

$$\sigma_p^2 = \left(\frac{0.05}{1.96} \right)^2 = 0.000651$$

$$n = \frac{23765 * 0.3 * 0.7}{(23764 * 0.000651) + (0.3 * 0.7)} = 319$$

Genel kabul gören olayın gerçekleşme olasılıkları (p=0.8 veya p=0.5 veya p=0.3) ve gerçekleşmeme olasılığı (q=0.2 veya q=0.5 veya q=0.7) değerleri dikkate alındığında (Yazıcıoğlu ve Erdoğan 2004), %95 güven düzeyinde ve ± 0.05 'lik sapma aralığında: Sigorta yaptıran üreticiler yaptırmayanlara göre daha az olmasından dolayı ve belli sayıda ankete ulaşmak için sigorta yaptırmak isteyenlerin olası

oranı p=0.3 ve sigorta yaptırmak istemeyenlerin olası oranı ise q=1-p=0.7 alınmıştır. Üreticilerle yüz yüze görüşülerek toplam 319 anketin %30'u, yani 96'sı sigorta yaptıranlar ve %70'i yani 223'ü sigorta yaptırmayanlar ile yapılmıştır.

Bu çalışmada veri toplama yöntemi olarak yüz yüze görüşme, veri toplama aracı olarak ise anket formları kullanılmıştır. Anketler sonucunda ulaşılan veriler SPSS paket programı kullanılarak bilgisayar ortamında değerlendirilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Sigorta Yaptırmayanların Tarım Sigortasına Olan Yaklaşımları

Araştırmanın bu bölümünde tarım sigortası yaptırmayan üreticilerin, tarım sigortası yaptırmama nedenleri, zorunlu tarım sigortası uygulaması karşısında tarım sigortası yaptırma durumu ve yaptırmak istemeyenlerin gerekçeleri, tarım sigortası yaptırmayanların tarım sigortasına olan yaklaşımları başlığı altında ele alınarak frekans tabloları kapsamında oransal dağılımları yapılmıştır.

Çizelge 1 incelendiğinde, üreticiler tarım sigortası yaptırmama nedenleri arasında en yüksek oranla ve %20'lik payla arazinin küçük olmasını görmeleri gelirken en düşük oranla ve %2.1 payla oranıyla ve dini inanç gelmektedir.

Çizelge 1. Tarım sigortası yaptırmayan üreticilerin nedenlerine göre dağılımı

Tarım Sigortası Yaptırmama Nedenleri	Tarım Sigortası Yaptırmayanlar	
	Frekans	Oran (%)
Arazinin küçük olması	84	20.0
Afet zararı olmaması	74	17.6
Gelirin düşük ve primlerin yüksek olması	71	16.9
Zararın ödeneceğine inanmama	56	13.3
Devlet yardımını yeterli bulma	42	10.0
Bilgisizlik	33	7.8
Teminat kapsamının dar olması	28	6.6
Kendi çapında önlem alma	24	5.7
Dini inanç	9	2.1
Toplam (*)	421	100.0

(*) Birden fazla seçenek kullanılabilirdi için toplamı yüzü aşmaktadır.

Üreticilerin tarım sigortası yaptırmama durumları ve nedenleri ile ilgili yapılan çalışmalarda sigorta yaptırmama nedenlerinin primlerin yüksekliği, gelir yetersizliği, düzensiz zarar ödemeleri, üretici bütçesine ek yük getirmesi, sigorta şirketlerine duyulan güvensizlik, sigorta alışkanlığının edinilememesi, hasar oluştuğunda ödeme yapılacağına olan inancın zayıflığı, sigorta konusu ile ilgili eksik bilgi, hisseli tapu sahiplerinin Çiftçi Kayıt Sistemine kayıtlı olmamaları ve ayrıca arazilerin küçük ve parçalı olması sebebiyle tarım sigortasını yaptırmayı ihmal ettikleri olarak belirlenmiştir (Akçaöz ve

ark., 2006; Saner ve ark., 2008; Alay, 2012; Pezikoğlu ve ark., 2012; Taşçı ve ark., 2014; Sıray ve ark., 2015).

Çizelge 2 incelendiğinde, tarım sigortası yaptırmayan üreticilerin tarım sigortası yaptırmama zorunluluğu olsa dahi %7.2'sinin tarım sigortası yaptırmayı düşünmediği, %92.8'inin ise düşündüğü görülmektedir.

Çizelge 3 incelendiğinde, tarımsal desteklemeler kapsamında tarım sigortası zorunlu olsa dahi sigorta yaptırmayacaklarını ve bunun nedeni olarak en çok %31 ile zorunlu uygulamaya karşı olduklarını beyan edenlerin oluşturduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Tarım sigortasının zorunlu olması durumunda sigorta yaptırmayı düşünme

Tarım Sigortasının Zorunlu Olması Durumunda Sigorta Yaptırmayı	Tarım Sigortası Yaptırmayanlar	
	Frekans	Oran (%)
Düşünmüyor	16	7.2
Düşünüyor	207	92.8
Toplam	223	100.0

Çizelge 3. Sigorta yaptırmayacak olanların gerekçe durumlarına göre dağılımı

Zorunlu Uygulamaya Rağmen Sigorta Yaptırmayacak Olanların Gerekçeleri	Tarım Sigortası Yaptırmayanlar	
	Frekans	Oran (%)
Zorunluya karşı olma	5	31.0
Dini inanç	2	12.5
Gerek duyulmuyor	2	12.5
Destek alamadığı için uygun bulunmuyor	2	6.3
Desteklemeye karşı olma	1	6.3
Güven yok	1	6.3
Masrafı karşılamadığını düşünme	1	6.3
Destegin artması durumunda yaptırmayı düşünme	1	6.3
Tehdit algısı	1	6.3
Toplam	16	100.0

Boz, (1993) üreticilerin ekonomik yetersizlikleri ve tarım sigortası ile ilgili etkin bir yayım ağının bulunmayışı, sigortanın kırsal alana yayılmasını etkileyen en önemli etkenler olduğu belirlenmiştir.

Sigorta Yaptıranların Tarım Sigortasına Olan Yaklaşımları

Araştırmanın bu bölümünde tarım sigortası yaptıran üreticilerin tarım sigortası yaptırmama nedenleri, tarım sigortasına olan yaklaşımları, tarım sigortasını benimseme durumları ve

geleceğe yönelik düşünceleri ele alınarak oransal dağılımları verilmiştir.

Çizelge 4 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %5.2'sinin sadece dolu poliçesi, %81.3'ünün hem dolu hem de don poliçesi ve %13.5'inin ise sadece don poliçesi yaptırdıkları görülmektedir.

Erzincan, Erzurum ve Bayburt illerinde bulunan 122 üreticinin katılımıyla yapılan çalışmada, bitkisel üretim faaliyeti yapan çiftçilerin diğerlerine göre daha az risk almak istediği, çiftçilerin gelirleri düştükçe daha risksiz bir ortamda üretim yapma eğilimlerinin arttığı, çiftçilerin %70'den fazlasının kuraklık ve sel sigortası yaptırmak istediği tespit edilmiştir (Tümer ve Birinci, 2013).

Manisa ilinde üreticilerin bitkisel ürün sigortalarına karşı yaklaşımlarını ölçmek amacıyla yapılan çalışmada, üreticilerin bitkisel ürün sigortası ile ilgili olumlu düşünce içinde, sigorta bilincine sahip oldukları ve en çok dolu, don, fırtına, aşırı yağış ve kuraklıktan endişe duydukları, TARSİM'e karşı tutumlarında kararsız kaldıkları, üreticilerin bitkisel ürün sigortasından daha fazla memnun oldukları belirlenmiştir (Uysal, 2015).

Çizelge 5 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %96.9'unun fındık ürünü dışında tarım sigortası yaptırmadıkları, %3.1'inin ise yaptırdıkları görülmektedir.

Çizelge 4. Tarım sigortası yaptıran üreticilerin poliçe türlerine göre dağılımı

Poliçe Türü	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Dolu poliçesi	5	5.2
Dolu ve don poliçesi	78	81.3
Don poliçesi	13	13.5
Toplam	96	100.0

Çizelge 5. Üreticilerin fındık dışında sigorta yaptırmaya göre dağılımı

Fındık Dışındaki Ürünlere	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Sigorta yaptırmıyor	93	96.9
Sigorta yapıyor	3	3.1
Toplam	96	100.0

Van ili ve ilçelerinde yapılan çalışmada, Van ili ve ilçelerinde tarım sigortası yaptıran üretici sayısının 2007 yılında 96 kişi iken, 2014 yılı sonu itibariyle 770 kişiye yükseldiği belirlenmiştir. Üreticilerin %35.11'i bitkisel ürün, %33.28'i küçükbaş hayvan hayat, %24.14'ü büyükbaş hayvan hayat ve %7.48'i arıcılık sigortası yaptırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, devlet destekli tarım sigortası uygulamalarının Van ili ve ilçelerinde yavaşta

olsa giderek yaygınlaşmaya başladığı ve özellikle küçükbaş hayvan hayat sigortası ve arıcılık sigortası açısından ilin önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir (Terin ve ark., 2016).

Çizelge 6 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticiler içerisinde sigorta yaptırmak için en çok ödenen prim tutarı %34.4 ile 1 001-2 500 TL arasındaki tutardır. Bunu %29.2 ile 501-1 000 TL arasındaki prim tutarı izlemektedir.

Çizelge 6. Tarım sigortası yaptıran üreticilerin ödenen prim tutarlarına göre dağılımı

Prim Tutarı (TL)	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
101-200	3	3.1
201-300	5	5.2
301-500	13	13.5
501-1 000	28	29.2
1 001-2 500	33	34.4
2 500 <	14	14.6
Toplam	96	100.0

Çizelge 7. Sigorta yaptıranların prim tutarları hakkındaki görüşlere göre dağılımı

Prim Tutarı	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Adet	Oran (%)
Ucuz	1	1.1
Normal	44	45.8
Pahalı	51	53.1
Toplam	96	100.0

Çizelge 8. Zarar gören üreticilerin ödenmeyen hasar durumlarına göre dağılımı

Ödenmeyen Hasar	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Yok	76	79.2
Var	20	20.8
Toplam	96	100.0

Çizelge 9. Sigorta yaptıran üreticilerin sigorta yaptırma nedenlerine göre dağılımı

Tarım Sigortası Yaptırma Nedenleri	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Riske girememe	46	31.5
Devlet güvencesi ve prim desteği olması	37	25.3
Kredi için zorunlu tutulması	30	20.6
Geçmişteki zararların karşılanmış olması	24	16.4
Sigorta yaptıranların aldığı tazminatlar	9	6.2
Toplam	146	100.0

Çizelge 7 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %1.1'i ödemiş oldukları prim tutarını ucuz, %45.8'i normal ve %53.1'i ise pahalı buldukları görülmektedir.

Çizelge 8 incelendiğinde, tarım sigortası

yaptıran ve hasar gören üreticilerin %79.2'sinin hasarlarının ödendiği, %20.8'inin ise ödenmediği görülmektedir.

Çizelge 9 incelendiğinde, üreticiler tarım sigortası yaptırma nedenleri arasında en yüksek

oranla %31.5 ile riske girmemeyi görmektedirler. Bunu %25.3 ile devlet güvencesi ve prim desteği, %20.6 ile kredi için zorunlu olması, %16.4 ile geçmişteki zararların karşılanmış olması ve %6.2 ile sigorta yaptırılanların aldığı tazminatlar izlemektedir.

Ankara ili Polatlı ilçesinde yapılan bir çalışmada, üreticilerle ilgili bireysel niteliklerden kredi kullanımı ve tarım dışı gelirin, işletme özelliklerinden ise hayvan varlığı ve şeker pancarı ekim alanının tarım sigortası yaptırmaya karar vermede etkili olan faktörler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, devlet tarafından verilen prim desteğinin tarım sigortasına karar vermede etkili olduğu tespit edilmiştir (Yavuz, 2010).

Çizelge 10 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %61.5'inin TARSİM'den memnun olmadıkları, %38.5'inin ise memnun oldukları görülmektedir.

Çizelge 11 incelendiğinde, üreticiler TARSİM'den memnun olmama nedenleri

arasında en yüksek oranda %28.5 ile hasarın düşük gösterilmesini görmektedirler. Bunu sırasıyla %18.6 ile eksperlerin geç gelmesi, %17.4 ile baz alınan fındık fiyatının düşük gösterilmesi ve diğer nedenler izlemektedir.

Kiracı ve ark., (2014), Trakya'da bulunan bağıcılık işletmelerinde yaptıkları bir çalışmada, tarım sigortası uygulamasının benimsenmemesinin en önemli nedenlerinin gelir yetersizliği ve arazilerin küçük olması, teminat kapsamının dar olması, hisseli arazilerde tarımsal faaliyet yapanların mülkiyetten kaynaklı ÇKS kaydını gerçekleştirilememeleri ve hasar tazminatının ödeneceğine olan güvensizliğin olduğunu tespit etmişlerdir. Tarım sigortası yaptıranlarda ise hasar tespit çalışmalarındaki aksaklıklar, muafiyet oranının yüksek olması ve poliçe düzenleme esnasında baz alınan üzüm verimi ve fiyatı konusu ile ilgili üretici beyanının dikkate alınmaması gibi sorunların öne çıktığını belirlemişlerdir.

Çizelge 10. Üreticilerin TARSİM'den memnun olma durumlarına göre dağılımı

TARSİM Memnuniyeti	Tarım Sigortası Yaptırılanlar	
	Frekans	Oran (%)
Memnun Değil	59	61.5
Memnun	37	38.5
Toplam	96	100.0

Çizelge 11. Üreticilerin TARSİM'den memnun olmama nedenlerine göre dağılımı

TARSİM'den Memnun Olmama Nedenleri	Tarım Sigortası Yaptırılanlar	
	Frekans	Oran (%)
Hasarın düşük gösterilmesi	49	28.5
Eksperlerin geç gelmesi	32	18.6
Baz alınan fındık fiyatının düşüklüğü	30	17.4
Primlerin yüksek olması	24	14.0
Teminatın geç başlaması	21	12.2
Hasar ödemesinin geç yapılması	9	5.2
Muafiyetin fazla olması	7	4.1
Toplam	172	100.0

Çizelge 12. Üreticilerin sigortayı düzenli yaptırma durumlarına göre dağılımı

Düzenli Sigorta	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Yaptırmıyor	39	40.6
Yaptırıyor	57	59.4
Toplam	96	100.0

Çizelge 13. Üreticilerin gelecekte tarım sigortası yaptırma durumlarına göre dağılımı

Gelecekte Tarım Sigortası	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Yaptırmayacak	11	11.5
Yaptıracak	85	88.5
Toplam	96	100.0

Çizelge 14. Gelecekte sigorta yaptırmayacak olanların gerekçelerine göre dağılımı

Gelecekte Tarım Sigortası Yaptırmama Nedenleri	Tarım Sigortası Yaptıranlar	
	Frekans	Oran (%)
Zararın düşük gösterilmesi	8	40.0
Ürünün zarar görmemesi	4	20.0
Maddi durumun bozulması	3	15.0
Zararın ödenmemesi	2	10.0
Devlet yardımı olması	2	10.0
Kendi tedbirini alması	1	5.0
Toplam	20	100.0

Çizelge 12 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %40.6'sının tarım sigortasını düzenli yaptırmadıkları, %59.4'ünün ise yaptırdıkları görülmektedir.

Çizelge 13 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %11.5'inin gelecekte tarım sigortası yaptırmayacakları, %88.5'inin ise yaptıracakları görülmektedir.

Malatya'da yapılan bir çalışmada, tüm üreticilerin tarım sigortası ile ilgili uygulamadan haberdar olduklarını, fakat sigorta yaptıran üreticilerin %68.85'inin gelecek üretim sezonunda sigorta yaptırmayacaklarını, bunun nedenlerinin ise sigorta prim tutarlarının yüksekliği ve eksperlerin hasar tespit

çalışmalarındaki olumsuz tutumları olduğunu belirlemişlerdir (Aslan ve ark., 2012).

Çizelge 14 incelendiğinde, tarım sigortası yaptıran bundan sonra sigorta yaptırmayacak olanlar, bunun nedeni olarak en çok %40 oran ile zararın düşük gösterilmesi en az ise %5 oran ile kendi çapında tedbirin alınmasını görmektedirler

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tarım sigortası yaptıran ve yaptırmayan üreticilerin tarım sigortası yaptırmaya karşı yaklaşımları ve geleceğe yönelik tutumları incelenmiştir. Üreticiler tarım sigortası yaptırmama nedenleri arasında (%20) arazinin küçük olması, (%17.6) afet zararı olmaması, (%16.9) gelirin düşük olması ve

primlerin yüksek olması gelmektedir. Özellikle zararın ödeneceğine inanmıyorum diyenlerin bu algısını kırmak amacıyla yeni politikalar geliştirmesi ve tanıtım faaliyetlerini artırması gerekmektedir.

Tarım sigortası yaptıran üreticiler incelendiğinde, sigorta yaptıran üreticilerin ödemiş oldukları prim tutarlarını benimseme durumuna göre, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %1.1'i ödemiş oldukları prim tutarını ucuz, %45.8'i normal ve %53.1'i ise pahalı buldukları görülmektedir. Tarım sigortası yaptıranların sayısını artırmak için prim tutarlarının aşağıya çekilmesi önemli bir katkı yapacaktır.

Tarım sigortası yaptıranlar sigorta yaptırmalarının önemli nedenleri arasında riske girmemeyi (%31.5), devlet güvencesi ve prim desteği (%25.3) ve kredi için zorunlu olmasını (%20.6) görmektedirler.

Üreticilerin TARSİM'den memnun olma durumlarına göre dağılımına bakıldığında, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %61.5'inin TARSİM'den memnun olmadıkları, %38.5'inin ise memnun oldukları görülmektedir. Üreticilerin TARSİM'den memnun olmama nedenleri arasında hasarın düşük gösterilmesi (%28.5), eksperlerin geç gelmesi (%18.6), baz alınan fındık fiyatının düşük gösterilmesi gibi nedenler gelmektedir. Özetle, tarım sigortası yaptıran üreticilerin %47.1'inin eksperlerden memnun olmadıklarını, %11.5'inin gelecekte tarım sigortası yaptırmayacaklarını, %88.5'inin ise yaptıracaklarını belirtmişlerdir.

Araştırma alanındaki üreticilerin tarım sigortasına olan yaklaşımları ile buna etki eden faktörlerin neler olduğu konusunda yapılan bu çalışmada, ortaya konan sonuçların hem üreticiler hem de TARSİM açısından yol gösterici olacağı açıktır.

Araştırma sonucunda tespit edilen sorunları gidermek ve tarım sigortalarının

yaygınlaştırılabilmesi için TARSİM'e büyük görevler düşmektedir. Özellikle eksperlerin hasar tespitleri ve çiftçi yaklaşımları konusunda eğitimlerinin artırılması, ve ürünlerde verim ve gelir sigortasına geçilmesi güveni artırmada önemli kazanımlar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Akçaöz, H., Özkan, B. ve Kızılay, H., 2006. Antalya İlinde Tarımsal Üretimde Risk Yönetimi ve Tarım Sigortası Uygulamaları. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Antalya.
- Alay, Ö., 2012. Kastamonu İli Tarım Kredi Kooperatiflerinde Tarım Sigortaları Uygulamalarının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Tokat.
- Anonim, 2017. Sunum. TARSİM. <https://web.tarsim.gov.tr>. (Erişim Tarihi: 21.02.2017).
- Aslan, A., Atay, S. ve Paksoy, M., 2012. Malatya İlinde Bitkisel Ürün Sigortaları Uygulamalarına Üreticilerin Yaklaşımı. 10. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 5-7 Eylül, 1156-1160, Konya.
- Boz, İ., 1993. Tarım Sigortasının Polatlı İlçesinde Yayılması ve Benimsenmesi Üzerine Bir Araştırma. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Güler, A., 2016. İslam Hukuku Açısından Tarım Sigortası. Uludağ Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Keskinkılıç, K., 2013, Tarım Sigortacılığı: Dünya ve Türkiye'deki Uygulamaların Değerlendirilmesi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Kıracı, M. A., Kıran, T., Solak, E., Doğu, K. ve Altıntaş, A., 2014. Trakya'da Yer Alan Bağcılık İşletmelerinde Ürün Sigortası Uygulamalarına Yönelik Üreticilerin Yaklaşımları, Karşılaştıkları Sorunlar ve Çözüm Önerileri. Trakya Üniversitesi Journal Of Natural Sciences, 15(1): 9-15.
- Newbold, P., 1995. Statistics for Business & Economics. Fourth Edition, Prentice-Hall.

- Pezikoğlu, F., Ergun, M. E., Öztürk, M., Altıntaş, A. ve Uçar, M., 2012. Bursa İlinde Bitkisel Ürün Sigortası Uygulamalarına Yönelik Üretici Yaklaşımı. 10. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 5-7 Eylül, 1098-1102, Konya.
- Saner, G., Çukur, F., Çukur T. ve Uçar, K., 2008. Malatya İlinde Kayısı Üreticilerinin Riskin Transferinde Tarım Sigortasına Bakış Açılarının Değerlendirilmesi: Doğanşehir İlçesi Polatdere Köyü Örneği. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 45(2): 103-111.
- Sıray, E., Göğüs, A., Özdemir, F., Sayılı, M., Altıntaş, A. ve Altıntaş, G., 2015. Fındık Yetiştiren Üreticilerin Bitkisel Ürün Sigortası Uygulamalarına Yönelik Yaklaşımı: Ordu ve Trabzon İlleri Örneği. Tarım Ekonomisi Dergisi, 21(1): 27-38.
- Taşcı, R., Karabak, S., Demirtaş, R. ve Gülçubuk, B., 2014. Ankara, Çorum ve Kayseri İllerinde Üreticilerin Risk Yönetimi ve Tarım Sigortası Uygulamaları. 11. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 3-5 Eylül, 1035-1041, Samsun.
- Terin, M., Yıldırım, İ. ve Aksoy, A., 2016. Devlet Destekli Tarım Sigortası Uygulama Sonuçları Üzerine Bir Çalışma : Van İli Örneği. 12. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 25-27 Mayıs, 1685-1694, Isparta.
- Tümer, E.İ. ve Birinci, A., 2013. TRA I Bölgesindeki Çiftçilerin Riske Karşı Tutumları Açısından Sosyo-Ekonomik Özellikleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, 7(1): 55-66, Tokat.
- Uysal, Ş., 2015. Bitkisel Üretim İşletmelerinde Ürün Sigortaları, Üreticilerin Sisteme İlişkin Tutumları Üzerine Manisa İlinde Bir Araştırma. Uluslararası Katılımlı 15. Üretim Araştırmaları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ege Üniversitesi İİBF İşletme Bölümü, Üretim Araştırmaları Derneği, 14-16 Ekim 2015, İzmir
- Yavuz, G. G., 2010. Polatlı İlçesinde Üreticilerin Tarım Sigortası Yaptırmaya Karar Verme Sürecinde Etkili Olan Faktörlerin Analizi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yazıcıoğlu, Y. ve Erdoğan, S., 2004. SPSS Uygulamalı Bilimsel Araştırma Yöntemleri. Detay Yayıncılık, Ankara.

Farklı Sodyum Adsorbsiyon Oranı Değerlerine Sahip Sulama Sularının Bazı Toprak Özelliklerine Etkisi

Kadir Ersin TEMİZEL^{1*} Sedat TOK¹

ÖZET: Sodyum derişiminin yüksek olduğu sulama sularıyla toprağın sulanması genellikle toprağın sodyum içeriğinin artmasına neden olur. Sulama suyunun sahip olduğu tuz ve Sodyum Adsorbsiyon Oranı (SAR) değerleri toprağın fiziksel yapısında önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Yapılan çalışmalarda killi topraklarda sınırlandırıcı değişebilir Na miktarının 1 - 1.5 meq 100-1 g toprak olduğu belirtilmiştir ki bu değer 4-8 Değişebilir Sodyum Yüzdesi (ESP) değerine karşılık gelmektedir. Yapılan bu çalışmada EC değerleri sabit ve 0, 15, 30, 40 SAR değerlerine sahip sulama sularının toprağın ESP, EC ve pH gibi bazı özelliklerine etkileri incelenmiştir. Deneme boyunca her konudan 3 tekerrür kullanılmış ve her tekerrürün üçer katmanından deneme sonunda toprak örnekleri alınmıştır. ESP değerleri, toplam Na değerinin, toplam Ca, Mg, K ve Na değerlerine bölümüyle bulunmuştur. EC ve pH değerleri ise laboratuvarında toprak örneklerinin ekstraktları hazırlanıp, bunların EC ve pH okuyan cihazlarla ölçülmesiyle bulunmuştur. SAR değerlerinin artmasıyla ESP değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir ve katman bazında incelendiğinde konular arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar çıktığı gözlemlenmiştir. En yüksek ESP değeri ortalaması SAR40 konusunun üçüncü katmanında 4.124 olarak meydana gelirken, en düşük ESP değeri SAR0 konusunun ikinci katmanında 1.312 olacak şekilde meydana gelmiştir. SAR değerlerinin artmasıyla EC ve pH değerleri artmış, istatistiksel olarak katman bazında bakıldığında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sulama suyu kalitesi, toprak alkaliliği, SAR, ESP

Effects Of Irrigation Water With Different Sodium Adsorption Ratio Values On Some Soil Properties

ABSTRACT: Irrigating the soil with irrigation water, which has a high sodium concentration, usually increases the sodium content of the soil. The salt and the Sodium Absorption Rate (SAR) values of irrigation water cause significant changes in the physical structure of the soil. In the clayey soil, limiter variable amount of Na is specified as 1 - 1.5 meq 100-1 g soil, which corresponds to 4-8 Exchangeable Sodium Percentage (ESP) value. In this study, the effects of some parameters such as ESP, EC and pH of irrigation water with constant EC values and 0, 15, 30, 40 SAR values were investigated. During the experiment, 3 replicates were used from each subject and soil samples were taken at the end of the experiment from each layer. ESP values were found with divided into total Na to total Ca, Mg, K and Na values. EC and pH values were obtained by extracting soil samples from the laboratory and measuring them with EC and pH measuring devices. As the SAR values increased, the ESP values increased and statistically significant differences were observed between the soil layers. The highest ESP value averaged 4.124 on the third layer of SAR40, while the lowest ESP value was 1.312 on the second layer of SAR0. As the SAR values increased, EC and pH values increased, statistically significant differences between the layers were observed.

Keywords: Irrigation water quality, soil alkalinity, SAR, ESP.

¹ Kadir Ersin TEMİZEL (Orcid ID: 0000-0003-1806-3950), Sedat TOK (Orcid ID: 0000-0003-1374-0158), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü, SAMSUN

* Sorumlu Yazar: Kadir Ersin TEMİZEL, e-mail: ersint@omu.edu.tr

*Bu çalışma Doç. Dr. K. Ersin TEMİZEL ve Doktora öğrencisi Sedat TOK tarafından münferit olarak yürütülmüştür.

GİRİŞ

Tüm dünyada sodyumlu ve tuzlu topraklarda çevre ekolojik niteliği ve bitkisel verimi sınırlandıran ana sorunlardan bir tanesi tuzun zararlı etkisidir. (Rafael ve ark., 2009). Fazla tuz miktarı toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, mikrobiyal işlemleri ve bitki gelişmesinde olumsuz yönde bir etkiye sahiptir. Tejada ve Gonzalez (2005), elektriksel iletkenlikteki bir artışın, hacim ağırlığı, toprak strüktür stabilitesi ve geçirgenliği olumsuz şekilde etkilediğini ispat etmişlerdir. Makoi ve Verplancke (2010), sodyumlu toprakların, aşırı düzeyde eriyebilir tuz içerikleriyle (özellikle Na_2SO_4 ve NaCl) tanındığını ve dünyanın çok ciddi çevresel sorunlarından birisi sayıldığını belirtmişlerdir.

Bu gibi tarımsal alanlarda sodyum birikmesi, pH, doymun hidrolik iletkenliği (K_s), değişebilir sodyum (NaX), sodyum adsorbsiyon oranı (SAR), saturasyon ekstraktı elektriksel iletkenliği (ECe), değişebilir sodyum yüzdesi (DSY) ve yarayırlı toprak suyu içeriği (AWC) dahil toprakların birçok fiziko-kimyasal parametrelerini değiştirmektedir (Al-Busaidi ve Cooksen, 2003). Sonuçta, birçok bitkinin verim ve gelişmesi için gerekli olan mineral maddelerin ve suyun kullanılma oranı etkilenir (Tanji 1990). Aşırı değişebilir sodyum oranı ve fazla olan pH değerlerinin, hem killerin ayrışması ve şişmesi hem de agregatların parçalanmasına sebep olması nedeniyle toprak geçirgenliği ve infiltrasyon oranını düşürdüğü gözlemlenmiştir (Läuchli ve Epstein, 1990). Bu değişikliklerle beraber tuzlu koşullardaki bitki verimi düşmekte ve bu da birçok çiftçi açısından olumsuz bir sonuç anlamına gelmektedir.

Sulama yapılırken mutlaka toprağa belirli bir miktarda tuz iletimi olmaktadır (Yurtseven, 1999; Akgül, 2002; Yurtseven ve Bozkurt, 1997; Kanber ve ark., 1992). Sulama sularıyla toprağa verilen tuzlar, toprak çözeltisi içinde toplanarak üzerinde yetiştirilen bitkiyi farklı şekillerde

etkiler. Bu tuzlar toprak da fiziksel özellikleri etkileyebileceği gibi doğrudan bitki üzerine toksik etki de yapabilirler ve sonuçta verimde azalmalar meydana getirirler (Kara ve Apan, 2000).

Toprakta absorbe edilen sodyum (SAR) oranı %10-15'i geçtiğinde, kil kompleksleri disperse olur, toprak işleme güçleşir, geçirgenlik azalır, çimlenme zayıflar. Yani toprakta artan Na miktarları bitki gelişimi olumsuz yönde etkilenmektedir. Toprakta Na birikimini gösteren bir diğer gösterge de Değişebilir Sodyum Yüzdesi (ESP)'dir. Genellikle $\text{ESP} > 15$ olan topraklar alkali toprak (sodyumlu toprak) olarak sınıflandırılırlar (Kanber ve ark., 1992). Yapılan çalışmalarda killi topraklarda sınırlandırıcı değişebilir Na miktarının, 1 - 1.5 meq 100^{-1} g toprak olduğu belirtilmektedir. Bu değer 4-8 arasında Değişebilir Sodyum Yüzdesi (ESP)'ne karşılık gelmektedir.

Sodyumun sebep olduğu topraktaki alkalilik, tuzluluğun bir farklı bir şeklidir. Kil yüzeyindeki Na^+ iyonu adsorbsiyonunun (değişebilir sodyum yüzdesinin) toplam katyon değişim kapasitesine oranı %6'yı geçtiğinde ($\text{ESP} = \frac{[\text{Na}]}{\text{KDK}} > \%6$ olduğunda) sodyumun topraktaki değişim kompleksleri üzerindeki olumsuz etkileri görülmeye başlar (Rengasamy ve Olsson, 1993; Gordon, 2003). Sodyum tuzları toprakta kalsiyum ve magnezyum tuzlarından çok daha fazla çözünür ve bu çözünürlük özel problemler oluşturur (Patterson, 2001).

Sodyumla doymun topraklar kalsiyum ile doymuş topraklardan daha fazla hidrate ve dispers olurlar. Bunun sonucunda sodyum yoğunluğu yüksek olan topraklarda kil kompleksleri gibi değişim yüzeylerinin etkisi azalır ve toprak agregatları parçalanarak toprak strüktürü olmaz, kalsiyum toprak tanelerini kümeleştirici bir etki ortaya koyarak agregat oluşumunu teşvik eder (Özdemir, 1998).

Yapılan bu çalışmada EC değerleri sabit ve 0, 15, 30, 40 SAR değerlerine sahip sulama

sularının toprağın ESP, EC ve pH gibi bazı özelliklerine etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada birbirinden farklı SAR değerlerine sahip sulama sularının bazı toprak özelliklerine etkileri incelenmiştir. Denemede bitki olarak Bafra tipi tütün (*Nicotiana tabacum sp.*) bitkisi kullanılmıştır. Deneme Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi yerleşkesinde yer alan üstü kapalı yanları açık 120 m²'lik bir serada yürütülmüştür.

Denemede kullanılan topraklar Ondokuz Mayıs Üniversitesi'ne ait Ziraat Fakültesi

Araştırma Ünitesi'nde saksı çalışmalarında kullanılmak için getirilen topraklardan alınmıştır. Denemede kullanılacak olan toprak örneğinde tekstür (Bouyoucous 1951), elektriksel iletkenlik (Anonymous 1954), pH (Anonymous 1954) Değişebilir katyonlar (Rhoades 1986), Kireç (Çağlar 1958), yarıyışlı P (Olsen 1954), tarla kapasitesi (Richards 1954), solma noktası (Richards 1954) analizleri yapılmış ve toprak bünyesi kumlu-tın (SL) olarak belirlenmiştir. Deneme topraklarında yapılan kimyasal ve fiziksel özelliklere ilişkin sonuçlar Çizelge 1' de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneme topraklarındaki kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları

Parametreler	Değerleri	Parametreler	Değerleri
ECe (dS m ⁻¹)	0.1	Kum yüzdesi	56.3
Mg (mg kg ⁻¹)	14.5	Kil yüzdesi	15.7
Na (mg kg ⁻¹)	28.2	Silt yüzdesi	25.6
K ⁺ (mg kg ⁻¹)	3.9	Bünye sınıfı	Kumlu-Tın
Saturasyon çamurunda pH	7.4	CaCO ₃ (%)	5.3
Tarla Kapasitesi (%)	28.5	P (mg kg ⁻¹)	100
Solma Noktası (%)	19.5	Ca (mg kg ⁻¹)	42.3
HCO ₃ ⁻¹ (mg kg ⁻¹)	360.7	CO ₃ ⁻² (mg kg ⁻¹)	-

Denemede kullanılan saksılar, 32 cm yükseklikte, 32 cm üst ve 25 cm alt taban çapında, toplam 23 L kapasiteye sahip PE malzemeden üretilmiştir. Denemede kullanılan topraklar, 4 mm'lik elekten elenerek, saksılara doldurulmuştur. Saksılar toprak ile doldurmadan önce bütün saksıların en altına drenajı sağlamak amacıyla 2 kg ağırlığında çakıl taşı konulmuştur. Saksıların alt kısımlarına 16 mm çapında delik açılarak çıkış sularının toplanacağı dren boruları yerleştirilmiştir. Çakıl taşlarının üstüne her bir saksıda 20 kg fırın kuru toprak ağırlığı olacak şekilde hava kuru toprak miktarları hesaplanarak doldurulmuş ve saksılar tesadüf parselleri

deneme desenine göre sera içerisine yerleştirilmiştir.

Tesadüf parselleri deneme desenine göre 4 tekerrürlü olarak yürütülen bu çalışmada tuzluluk değerleri aynı, fakat SAR değerleri farklı olan (0, 15, 30 ve 40) sulama konusunun etkileri incelenmiştir. Denemede kullanılan suların hazırlanmasında, sudaki eriyebilirlikleri fazla olan üç tane tuz kullanılmıştır. Bunlar %99 saflıkta olan CaCl₂, %99 saflıkta olan MgSO₄, ve %99.5 saflıkta olan NaCl tuzlarıdır. Sulara karıştırılan tuz miktarları ve kullanılan şebeke suyunun analiz sonuçları Çizelge 2 ve Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Konulara göre sulama sularına katılan tuz miktarları

Konular	CaCl ₂ (g l ⁻¹)	MgSO ₄ (g l ⁻¹)	NaCl(g l ⁻¹)
SAR0	-	-	-
SAR15	0.027	0.009	0.438
SAR30	0.0075	0.0025	0.464
SAR40	0.002	0.0005	0.47

Çizelge 3. Denemede kullanılan şebeke suyunun analiz sonuçları

Parametreler	Değerleri	Parametreler	Değerleri
pH	7.64	Mg ⁺² (meq L ⁻¹)	1.638
EC (dS m ⁻¹)	0.38	CO ₃ ⁻² (meq L ⁻¹)	0.640
Na ⁺ (meq L ⁻¹)	0.83	HCO ₃ ⁻¹ (meq L ⁻¹)	1.420
K ⁺⁺ (meq L ⁻¹)	0.05	Cl ⁻ (meq L ⁻¹)	0.524
Ca ⁺ (meq L ⁻¹)	1.64	SO ₄ ⁻² (meq L ⁻¹)	1.583

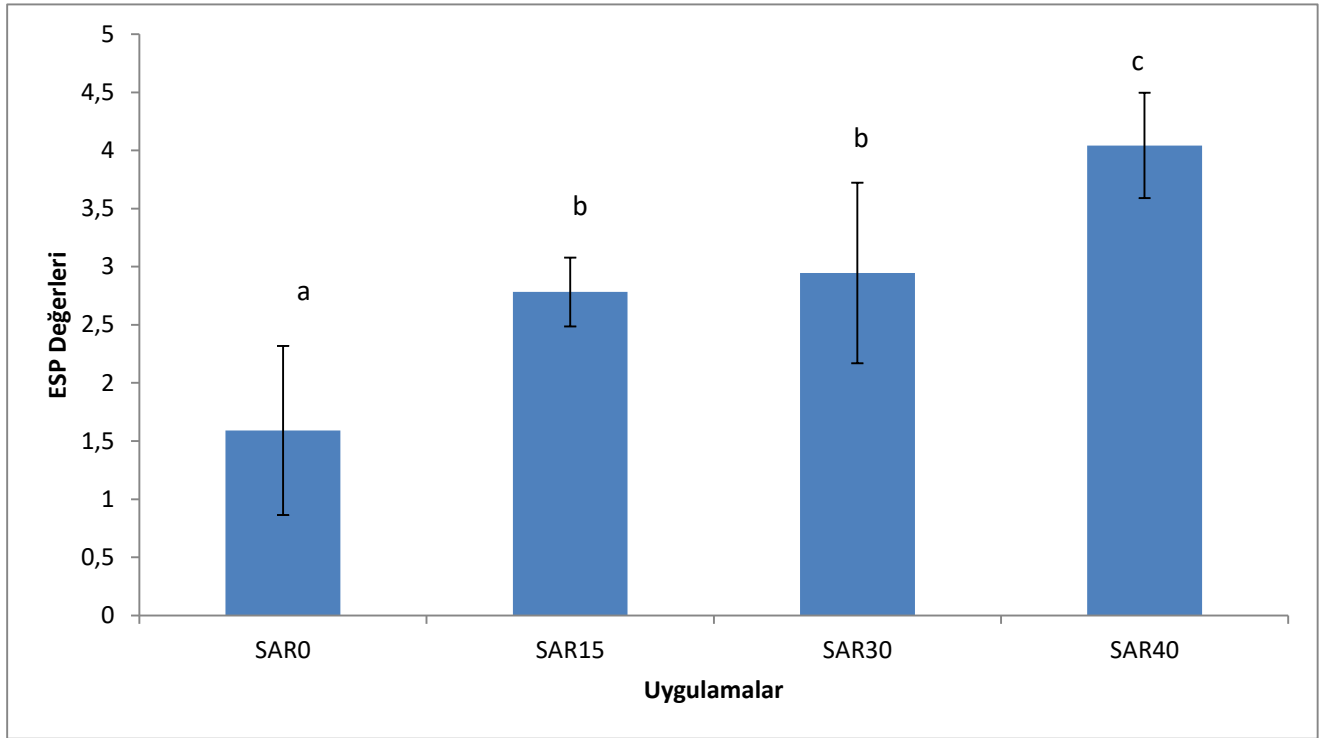
Samsun İli'nin Bafra İlçesi'nden getirilmiş olan tütün fideleri bütün saksılarda 2 adet fide olacak şekilde 26.05.2017 tarihinde dikilmiştir. Fidelerin toprağa adapte olmasıyla beraber her saksıda 1 adet fide olacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Yapılan bu seyreltme işleminden 20 gün sonra, deneme konularına göre sulama uygulamalarına başlanılmıştır. Sulama aralığı 11.08.2017 tarihine kadar 6 gün sulama olacak şekilde belirlenmiştir. Bu tarih itibarıyla tuz ve su stresinin bitki üzerindeki etkisini daha çok gösterebilmesi amacıyla sulama aralığında 9 gün sulama uygulamasına geçilmiştir. Bitki dikimi ve hasata kadar olan zaman göz önüne alındığında toplamda 10 sulama yapılmıştır.

Deneme sonunda toprak saturasyon ekstraktında Ca ve Mg değerleri EDTA titrasyonu yoluyla, K ve Na değerleri ise flame

okuyucusuyla elde edilmiştir. ESP değerleri, toplam Na değerinin, toplam Ca, Mg, K ve Na değerlerine bölümüyle bulunmuştur. EC ve pH değerleri ise laboratuvarında toprak örneklerinin ekstraktları hazırlanıp, bunların EC ve pH okuyan cihazlarla ölçülmesiyle bulunmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

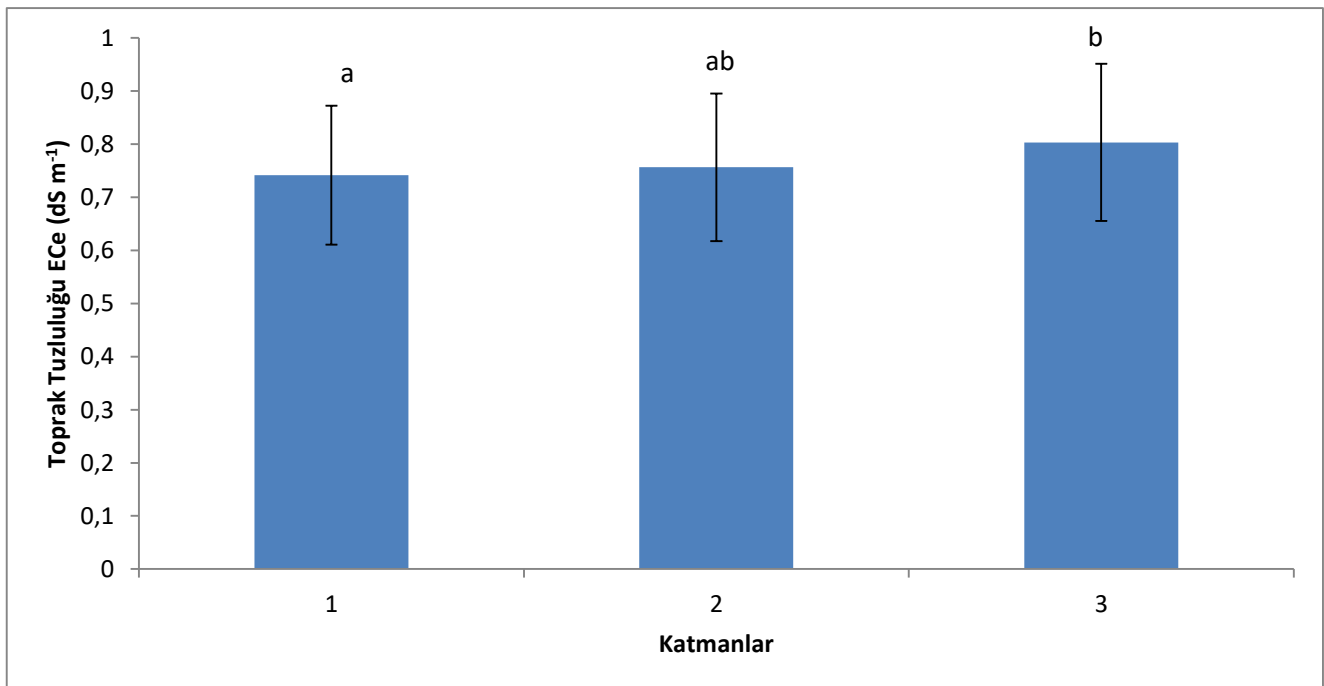
Sodyum Adsorbsiyon Oranı değerlerinin artmasıyla ESP değerlerinin de arttığı görülmüş ve uygulamalar arasında istatistiksel olarak katman bazında önemsiz fakat uygulamalara göre önemli farklılıklar çıktığı gözlemlenmiştir. En yüksek ESP değeri ortalaması SAR40 konusunun üçüncü katmanında 4.12 olarak meydana gelirken, en düşük ESP değeri SAR0 konusunun ikinci katmanında 1.31 olarak meydana gelmiştir.



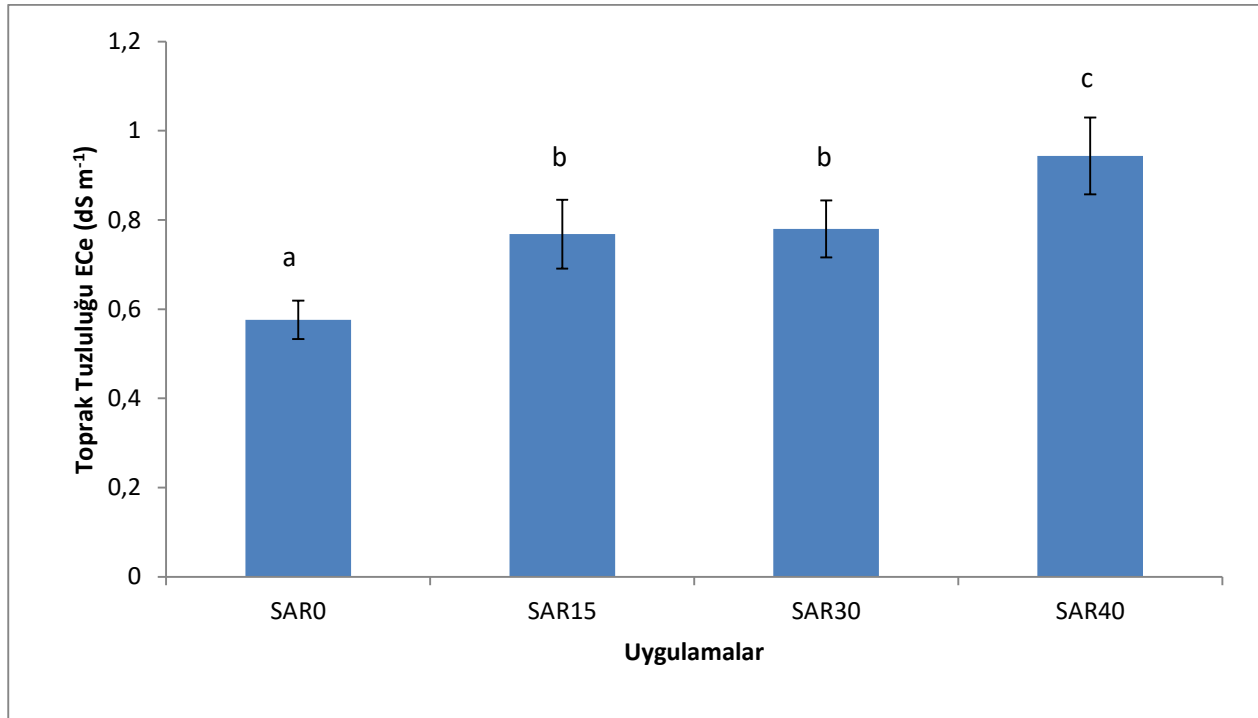
Şekil 1. Uygulamalara göre ESP değerleri

Sodyum Adsorbsiyon Oranı değerlerinin artmasıyla toprak tuzluluk değerleri hem katman hem de uygulamalara göre artış göstermiş ve istatistiksel olarak incelendiğinde her iki durumda da önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır.

En yüksek tuzluluk değeri SAR40 uygulamasının üçüncü katmanında 0.99 dS m^{-1} olacak şekilde, en düşük tuzluluk ise SAR0 uygulamasının birinci katmanında 0.63 dS m^{-1} olacak şekilde meydana gelmiştir.



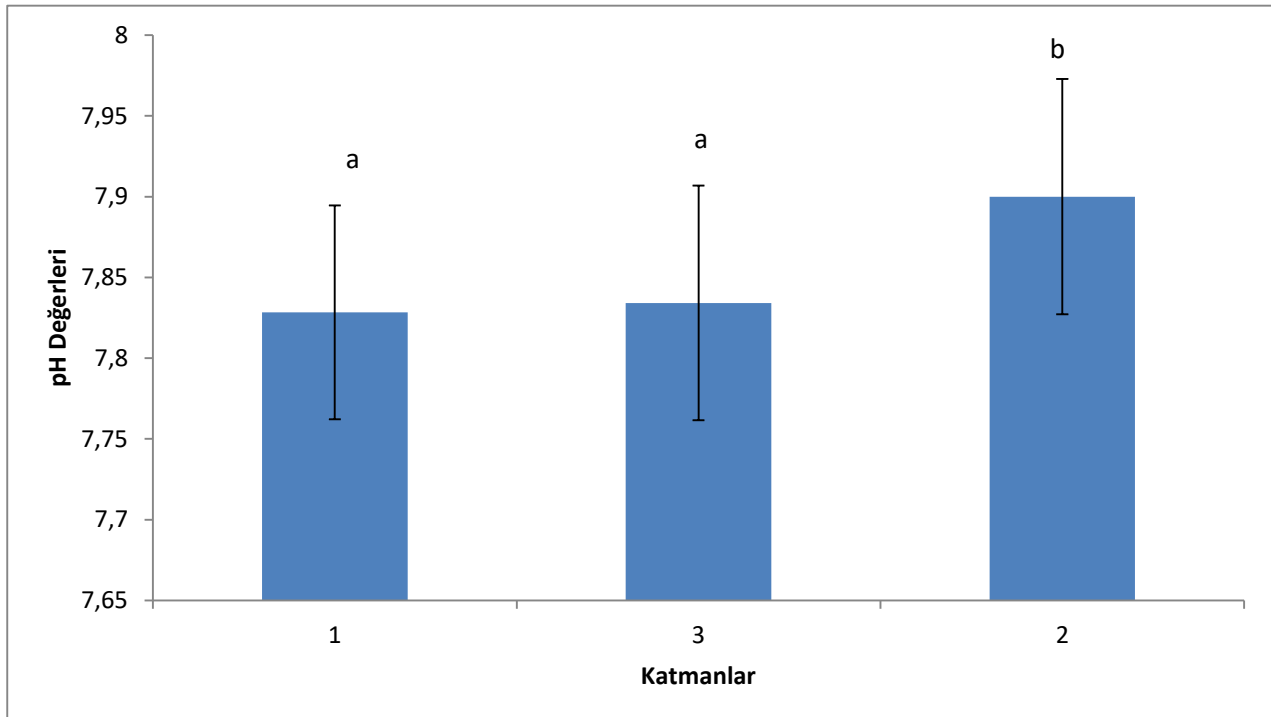
Şekil 2. Katmanlara göre toprak tuzluluğu değerleri



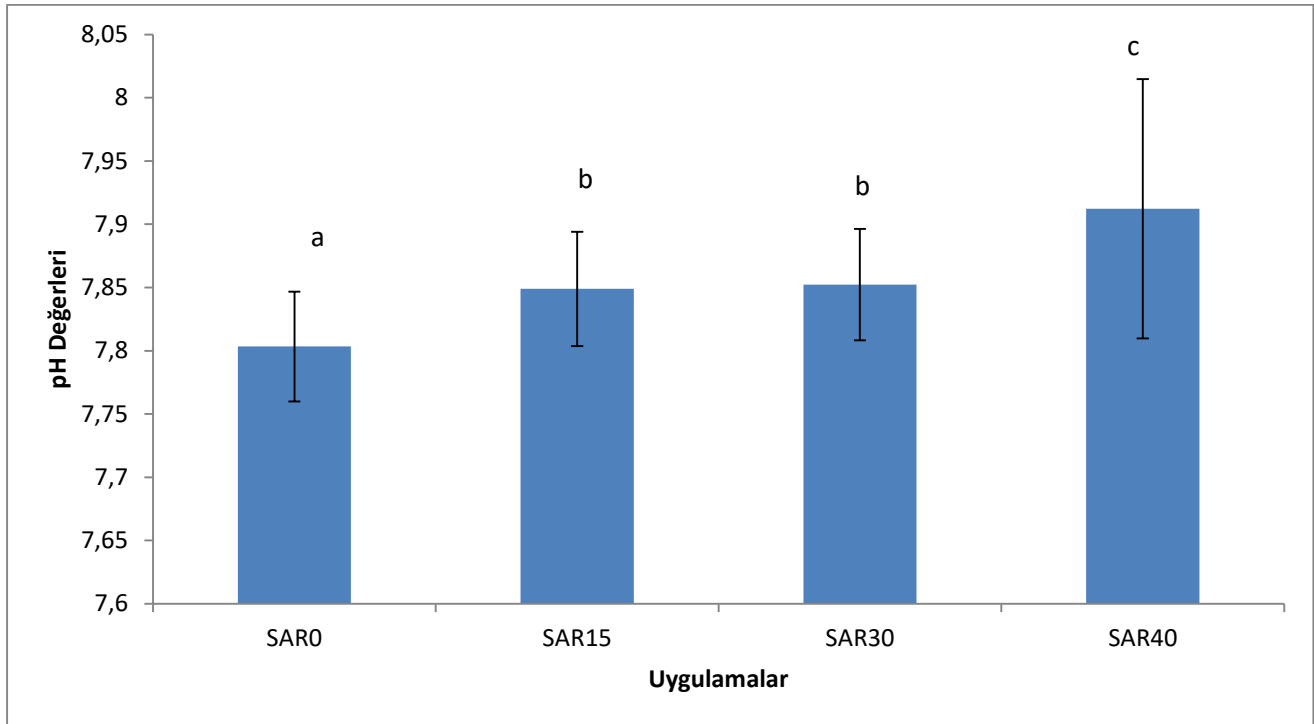
Şekil 3. Uygulamalara göre toprak tuzluluğu değerleri

Sodyum Adsorbsiyon Oranı değerlerinin artmasıyla hem katman hem de uygulamalara göre pH değerlerinde artışlar gözlemlenmiş ve istatistiksel olarak her iki durumda da önemli farklılıklar bulunmuştur. En yüksek pH değeri

SAR40 uygulamasının ikinci katmanında 8.03 değerinde meydana gelirken, en düşük pH değeri ise 7.79 değeriyle SAR0 uygulamasının birinci katmanında meydana gelmiştir.



Şekil 4. Katmanlara göre pH değerleri



Şekil 5. Uygulamalara göre pH değerleri

SONUÇ

Ülkemiz ve dünyada en önemli toprak ve su kaynakları sorunları arasında birinci sırayı tuzluluk alırken, ikinci sırada sodyumluluk sorunları gelmektedir. Sodyumlu sular ile sulanan topraklarda çoğunlukla sodyumluluk problemleri baş gösterirken, toprağa yaptığı tahribatlarda önemli derecede yüksektir. Sulama sularından kaynaklanan sodyumluluk problemleri toprakların başta pH ve ESP değerlerini kötüleştirilmesiyle ön plana çıkarken bitkilere de etkileri birçok kaynak tarafından tescillenmiştir. Bu çalışmada sodyum seviyeleri değiştirilmiş ancak tuz etkisinin oluşması engellenmiş sulama sularının sadece sodyumluluk etkisinin toprağa etkileri araştırılmıştır. Bulunan sonuçlara göre SAR değerlerinin artmasıyla ESP değerlerinin de arttığı görülmüş katman bazında bakıldığında alt katmanlara doğru bir artışın olduğu gözlenmiştir. Toprakların pH değerleri incelendiğinde alt katmanlara inildikçe pH değerlerinde belirli bir artış görülmüştür. Bu durum ESP değerlerine

paralel olarak sodyumluluk arttıkça toprak pH değerlerinin de arttığını göstermiştir. Toprakların tahrip olmaması için sodyum içerikleri düşük sularla sulanması önemlidir. Ayrıca topraklar üzerine belirli miktar da ıslah maddesinin kullanılması onların hem hidrolik iletkenliklerinin azalmasını önleyeceği hem de pH değerlerinin artmasını azaltacak olması bakımından göz önüne alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- Akgül H, 2002. Tuzluluk. Ziraat Mühendisliği Dergisi. Sayı 340. Ankara.
- Al-Busaidi AS, Cooksen P, 2003. Salinity-pH relationships in calcareous soils. *Agri Marine Sci* 8: 41-46.
- Anonymus. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S.D.A. Handbook, U.S. Salinity Laboratory Staff No: 60, Washington D.C.
- Bouyoucos, GJ, 1951. A recalibration of hydrometer method for making mechanical analysis of Soils. *Agronomy Journal* 43:9, 434-438.

- Çağlar, K.Ö. 1958. Toprak İlimi A.Ü. Ziraat Fakültesi yayınları, No: 10, Ankara
- Gordon I, 2003. Defining soil salinity and its potential implications for road design in Queensland.
- Kanber R, Kırdı C, Tekinel O, 1992. Sulama Suyu Niteliği ve Sulamada Tuzluluk Sorunları. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Genel Yayın No:21. Ders Kitapları Yayın No:6. Adana.
- Kara T, Apan M, 2000. Tuzlu Taban Suyunun Sulamalarda Kullanımı İçin Bir Hesaplama Yöntemi. O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi 15(3):62-67.
- Lauchli A, Epstein E, 1990. Plant responses to saline and sodic conditions In: Tanji KK. Eds. Agricultural Salinity Assessment and Management. Am Soc Civ Engineers. New York. pp. 113-137.
- Makoi JHJR, Verplancke H, 2010. Effect of gypsum placement on the physical chemical properties of a saline sandy loam soil. Australian Journal of Crop Science. 4(7):556-563.
- Olsen, S.R. 1954. Estimation of available phosphorous is soil by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circular no:939, Washington, USA.
- Özdemir N, 1998. Toprak fiziği. OMÜ Yayınları. Ders Kitabı No: 30.
- Patterson AR, 2001. Consideration of soil sodicity when assessing land application. Environmental&Health Protection Guidelines Technical Sheet Reference 01/7.
URL:www.dlg.gov.au/dlg/dlghome/document/septicsafe /draftsodicity.pdf.
- Rafael MPL, Uwe H, Adriel FF, 2009. Sodcity and salinity in a Brazilian oxisol cultivated with sugarcane irrigated with wastewater. Agricultural water Management. 96:307-316.
- Rengasamy P, Olsson KA, 1993. Irrigation and Sodcity. Aust. J. Soil Res. 31: 821-37.
- Richards, L.A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. USDA, Salinity laboratory, Agricultural Handbook, no.60, 110-118.
- Rhoades, J.D. 1986. Cation exchange capacity. Chemical and Microbiological Properties. In: Methods of Soil Analysis, Part II. Pp: 149-157. ASA and SSSA Agronomy Monopograph no 9 (2nd ed), Madison.
- Tejada M, Gonzalez JL, 2005. Beet vinasse applied to wheat under dry land conditions affects soil properties and yield. European Journal of Agronomy. 23 336-347.
- Tanji KK, 1990. Agricultural salinity assessment and management. Irrigation and Drainage Division. American Society of Civil Engineers. NY USA.
- Yurtseven E, Bozkurt E, 1997. Sulama Suyu Kalitesi ve Toprak Nem Düzeyinin Marulda Verim ve Kaliteye Etkisi. Tarım Bilimleri Dergisi. 3(2) 44-51.
- Yurtseven E, 1999. Sürdürülebilir Tarım ve Tuzluluk Etkileşimi. VII. Kültürteknik Kongresi Bildirileri. 11-14 Kasım 1999. Kapadokya. 237-245.

The Effects of Salicylic Acid on The Growth and Some Physiological Properties of Bread Wheat Varieties Under Drought Stress

Yusuf ÖZTÜRKÇİ^{1*}, Diğdem ARPALI²

ABSTRACT: This research was conducted at Department of Field Crops in Faculty of Agriculture in Yüzüncü Yıl University in 2014 , in the growth chamber under controlled conditions in terms of temperature and light, for 5 bread wheat varieties (Doğu-88, Altay-2000, Bezostaja1, Alparslan and Tir mixed population line), for two different irrigation levels (using 40% of the field capacity for drought and 60% for control), through the application of two different salicylic acid dosage (0.1 mM kg⁻¹ SA and 1.0 mM kg⁻¹ SA), with four repetitions in 80 pots with 4 kg soil capacity, with respect to randomized experimental design principles. In terms of the investigated characteristics, salicylic acid applications were found to be effective for the Bezostaja1, Doğu-88, Altay-2000 varieties and Tir wheat population line by enhancing their tolerance to drought and exhibited differences with respect to the salicylic acid doses (0.1 mM kg⁻¹ and 1.0 mM kg⁻¹). The characteristics, which were adversely affected when compared to the control application under drought conditions, were commonly positively affected by the salicylic acid applications.

Keywords: Bread wheat, drought, salicylic acid, physiological properties, growth,

¹ Yusuf ÖZTÜRKÇİ (Orcid ID: 0000-0002-9122-5007), Agriculture and Rural Development Support Institution Van Province Coordination Unit, Van- Turkey

² Diğdem ARPALI (Orcid ID: 0000-0003-1795-468X), University of Yuzuncu Yil, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Van-Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yusuf ÖZTÜRKÇİ, e-mail: ozturkciyusuf@gmail.com

Bu çalışma Yusuf ÖZTÜRKÇİ'nin doktora tezinin bir bölümüdür. Makale 11 Mayıs 2018 tarihinde Van'da düzenlenen International Agricultural Science Congress(9-12 Mayıs 2018 Uluslararası Tarım Bilimleri Kongresi) Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

INTRODUCTION

According to FAO data, wheat, which has a vital importance for humanity in terms of its ability to adapt, area of utilization, its prominence and precedence, is the second ranking crop type in the world with a production of 700 million tons, after corn that has 900 million tons of production (Anonymous, 2016a). In Turkey, wheat, which is planted in 67% of total crop fields and has about 20 million tons of production, ranks first (Anonymous, 2016b). Currently, country populations are in an increase, despite the decline of agricultural land due to various causes. Crops, which are among the most vital products in human and animal nutrition, should be at a sufficient level for the population. In such case, the necessity to develop different solutions in order to meet the human and animal nutrition emerges, since there exists no chance to increase agricultural areas. The most important environmental factor that hinders or negatively affects the plant growth and development is drought (Monti, 1986).

There are various applications that aim to increase the strength against stress conditions such as drought, and in recent years, external salicylic acid application is among these, as a method applied against stress conditions. The aim of this study is to determine the effects of salicylic acid application on the some morphological and physiological characteristics under drought stress for Bezostajal, Doğu-88, Altay 2000, Alparslan bread wheat varieties and Tir wheat population line, those which their adaptation in Van region was previously determined through scientific research (Kaydan and Yagmur, 2008), and to provide an insight for further studies to be conducted.

MATERIALS AND METHODS

In this study, Doğu-88, Alparslan, Bezostajal and Altay-2000 bread wheat varieties and Tir wheat population line, which is prevalently planted in around the Van Lake region, were

used. This research was conducted in 2014, in the growth chamber of the Department of Field Crops in Faculty of Agriculture in Yuzuncu Yıl University, for 5 bread wheat varieties, for two different irrigation levels (using 40% of the field capacity for drought and 60% for control), through the application of two different salicylic acid dosage (SA₁:0.1 mM kg⁻¹ SA and SA₂: 1.0 mM kg⁻¹ SA), with respect to completely random parcel experimental design principles with four repetitions in 80 pots with 4 kg soil capacity. The seeds were kept in a humidified environment for 12 hours, then were incubated for 6 weeks at +2°C C to supply their vernalization needs (Ferreira et al., 1995). Pure nitrogen and phosphorus, with the quantity of 100 mg N kg⁻¹ (AS) and 100 mg P kg⁻¹ (TSP), were applied to the pots one day before the seeding. Soil samples were dried before chemical analysis and were sieved through a 2mm sieve. For the chemical analyzes of the samples, the methods identified by Kacar (1995) were used. Salicylic acid was dissolved in distilled water. The stock solution was prepared by adjusting the pH to 6.5 via NaOH. In preparing the stock solution the methods used by El-Tayeb, (2005) and Mutlu et al. (2013) were utilized. Two different doses were prepared from the stock, as 0.1 mM kg⁻¹ SA ve 1.0 mM kg⁻¹ SA, and the seeds were treated with salicylic acid and were incubated in the dark, at 22°C, for 12 hours. Later, 10 seeds were planted to 5 cm depth for each pot in the climate chamber. During the application, ambient temperature was kept between 21 and 23°C. The amount of light used in photosynthesis was measured with a lux meter and the amount of room light was kept between 550 and 600 mMm⁻² s. During the study, the plants were exposed to 16 hours of light and 8 hours of dark environment (Tavakkolli et al., 2012). Neme Noor trademark bulbs, giving a white light of 50 W power that is equivalent to 250 W, were used as the light sources in this study. The determining of leaf

osmotic potential, extracts were prepared from leaves by using Jones and Turner (1978) method. The osmolality (-MPa) was determined by using a Vapour-pressure osmometer (Vapro Osmometer). Membrane permeability was determined according to the method of Premchandra et al. (1990) as modified by Sairam, 1994. Leaf discs (100 mg) were thoroughly washed in running tap water followed by washing with double distilled water thereafter the discs were heated in 10 ml of double distilled water at 40 °C for 30 min. Then electrical conductivity (C1) was recorded by EC (Electrical Conductivity) meter. Subsequently the same samples were placed in a boiling water bath (100 °C) for 10 min and their electrical conductivity was also recorded (C2). The MP was calculated as: $[1 - (C1 / C2^{-1})] \times 100$. (Premchandra et al., 1990; Sairam, 1994), The amount of chlorophyll, was determined by per leaf sample using chlorophyll meter (SPAD-502, Minolta Corp.). Water-retention capacity of the leaf, the youngest fully expanded leaves were selected in each plot. The leaves were placed in plastic bags and transported to the laboratory as quickly as possible. Samples from each plot were taped together with the plot identification. Fresh weight was determined (W0) on an electronic balance. The leaves were then placed in a controlled environment room at 25 °C and 50 % relative humidity for six hours. The leaves were removed and weighed at 2, 4, and 6 hours (W2, W4, and W6), and then placed in an oven at 50 °C for 24 hours and reweighed (Wd). RWL was determined as: $RWL = (W0 - W2) + (W2 - W4) + (W4 - W6) \div 3 \times Wd (T2 - T1)$ where T1–T2 = time interval between two subsequent measurements (2 h). Fresh and dry weight above ground, fresh and dry Weight Underground, after harvest, the seedlings were separated into shoots and roots, and rinsed thoroughly with deionized water. The dry weight (DW) of shoots and roots were recorded after dried at 70 °C for 48 hours (Bray, 1963).

The data analysis was performed in SAS 9.2 (2008) and SPSS 20 softwares. In order to test the normal distribution of the data Shapiro-Wilk test and to conduct variance homogeneity test Levene test were performed. Multiple comparisons under the Kruskal-Wallis test, which is a non-parametric test, was conducted since the data did not meet the assumptions of normality and homogeneous variance.

RESULTS AND DISCUSSION

Osmotic Potential

The differences between the applications were found to be statistically significant for all varieties. Because of osmotic potential has negative values, the values that close to zero indicates high osmotic potential and far from zero indicates low values of osmotic potential (Table 1). The highest values for all varieties were identified in the control application, except the Bezostajal variety, the response of the varieties to salicylic acid applications were found to be different. While salicylic acid increased the osmotic potential in Tir and Altay 2000 varieties, it decreased the osmotic potential in Alparslan variety. For Doğu-88 variety, different results were obtained depending on the dosage of application, for Bezostajal variety, the highest value was obtained in drought application and the lowest value was obtained in control application, and the salicylic acid application were ranked within this range (Table 1). Khaliq et al. (1999) stated that the osmotic potentials of wheat varieties differ in drought conditions and this phenomenon is related to the flag leaf area, stoma size and epidermal cell size. Salicylic acid applications generally increased the osmotic potential under stress conditions. Kaydan et al. (2007) reported that salicylic acid applications provide strength for the plant against the stress conditions of water and salt and increase the osmotic potential of the plant.

Table 1. The Effect of Salicylic Acid on the Osmotic Potential of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Osmotic Potential (-MPa) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	0.91±0.02 ^a	0.88±0.00 ^a	0.92±0.00 ^a	0.92±0.00 ^a	1.04±0.00 ^b
Drought	1.14±0.01 ^b	0.98±0.02 ^{bc}	0.99±0.00 ^{ab}	1.05±0.00 ^b	0.94±0.00 ^a
Drought+SA1	0.94±0.00 ^{ab}	0.99±0.00 ^c	1.12±0.00 ^{ab}	0.93±0.00 ^{ab}	1.01±0.00 ^{ab}
Drought+SA2	0.98±0.00 ^{ab}	0.95±0.00 ^{ab}	1.30±0.00 ^b	0.94±0.00 ^{ab}	0.97±0.00 ^{ab}
P value	P<0.01	P<0.01	P<0.01	P<0.01	P<0.01

P < 0.01, different letters indicate means significantly different

Membrane Permeability

Membrane permeability, which is utilized in determining the damage occurred in the membranes due to the decrease of the amount of water in the cells, increased with the application of drought and only for Tir wheat, it was not found to be statistically significant. For the varieties except Doğu-88, membrane permeability increased in accordance with the application dose of salicylic acid (Table 2). Membrane permeability, which is one of the criteria in determination of tolerance towards drought and salinity Blum and Ebrecon (1981), is expressed as an ion imbalance due to intracellular and extracellular osmotic

incompatibility in plants under stress conditions (Bajji et al., 2002). The increase in membrane permeability in drought condition was reported in several studies by Munns et al. (2002) for wheat, by (Coban, 2007) for chickpea, by Perez-Lopez et al. (2008) for barley, and by Kusruran (2010) for melon. The outcomes of these research support the results achieved through the drought application. Nemeth et al. (2002) stated that salicylic acid application in corn under drought stress adversely affected photosynthesis activity due to reduced stomatal density and transpiration, and increased the membrane damage significantly.

Table 2. The Effect of Salicylic Acid on the Membrane Permeability of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Membrane Permeability (%) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	11.73±1.50	10.21±1.48 ^b	7.89±1.96 ^b	7.87±0.89 ^b	8.16±0.97 ^b
Drought	18.72±8.62	11.71±2.47 ^{ab}	10.60±3.65 ^{ab}	15.50±2.08 ^{ab}	11.27±1.42 ^{ab}
Drought+SA1	14.58±4.95	20.02±3.89 ^a	10.49±2.00 ^{ab}	13.60±5.10 ^{ab}	18.35±0.52 ^{ab}
Drought+SA2	20.15±4.79	18.12±4.22 ^{ab}	18.60±3.88 ^a	21.36±2.65 ^a	23.48±4.25 ^a
P value	ns	P<0.05	P<0.05	P<0.01	P<0.01

p<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different, ns: not significant

The Amount of Chlorophyll

The differences between the applications were determined as statistically significant for the Doğu-88 and Altay 2000 varieties. The amount of chlorophyll increased in the Doğu-88 variety due to drought, and decreased in the Altay 2000 variety. Salicylic acid application increased the amount of chlorophyll in both varieties (Table 3). The findings of Kabiri et al., (2014), regarding that the increase in the

chlorophyll content due to salicylic acid application under drought conditions could originate from the decrease of pigments that degraded as a result of water deficiency rather than the synthesis of chlorophyll and that the application of salicylic acid provided strength for the plant against the negative effect of the water stress, support the outcomes of this study. According to the results obtained in this study, a decrease in the amount of chlorophyll due to the

drought stress could be explained through the phenomenon that the application of salicylic acid increases the content of chlorophyll via tolerating the adverse effect of the stress occurring in the plant and facilitates the plant to gain strength against this stress. In addition, several researchers reported that drought stress had no effect on the amount of chlorophyll (Kulshreshta et al., 1987) that onion plant

increased its amount of chlorophyll under drought conditions (Beeflink et al., 1985) and with sesame the amount of chlorophyll remained stable after certain increase (Mensah et al., 2006). The different results that researchers obtained could be explained by the severity of the applied drought conditions, the duration of the application and different study conditions (Jagtap et al., 1998).

Table 3. The Effect of Salicylic Acid on the Amount of Chlorophyll of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Amount of Chlorophyll ($\mu\text{g}/\text{mg}$)(mean \pm standard deviation n=4)				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	54.30 \pm 5.06	47.95 \pm 3.51 ^b	48.05 \pm 3.30	60.15 \pm 3.69 ^a	54.30 \pm 6.34
Drought	49.50 \pm 0.69	50.90 \pm 0.69 ^{ab}	50.00 \pm 4.50	51.83 \pm 2.16 ^b	52.00 \pm 0.12
Drought+SA1	56.80 \pm 1.50	49.92 \pm 0.79 ^{ab}	47.12 \pm 0.83	56.20 \pm 1.62 ^{ab}	51.40 \pm 2.73
Drought+SA2	55.37 \pm 3.15	57.26 \pm 3.25 ^a	47.04 \pm 4.44	57.29 \pm 2.66 ^{ab}	57.33 \pm 2.94
P value	ns	P<0.05	ns	P<0.05	ns

P < 0.05, different letters indicate means significantly different, ns: not significant

Water-Retention Capacity of the Leaf

For all varieties, the differences between the applications were found to be statistically significant. The water-retention capacity of the leaf, which decreased via the drought application in comparison to the control for all varieties, exhibited a significant increase due to the salicylic acid application (Table 4). Gokmen (2011) and Gunes et al. (2006) established that water-retention capacity of the leaf decreased significantly as a result of the drought stress, Coban (2007) and Guneri Bagci (2010) found that water-retention capacity of the leaf

increased in some of the varieties/genotypes and decreased in some others under drought conditions. It is considered that different results in different research were obtained depending on plant species, cultivating conditions and the severity of the drought. Increased water-retention capacity of the leaf as a result of the salicylic acid applications could be explained via the acquired strength of the plant towards stress conditions or via the osmolytes that accumulate in the leaves decreasing the osmotic potential, thus the increase in the amount of water retrieved from the soil.

Table 4. The Effect of Salicylic Acid on the Water-Retention Capacity of the Leaf of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Water-Retention Capacity of the Leaf (g g ⁻¹ hour ⁻¹)(mean \pm standard deviation (n=4)				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	0.22 \pm 0.07 ^{ab}	0.22 \pm 0.04 ^{ab}	0.30 \pm 0.11 ^{ab}	0.14 \pm 0.00 ^{ab}	0.17 \pm 0.07 ^{ab}
Drought	0.14 \pm 0.02 ^b	0.16 \pm 0.03 ^b	0.07 \pm 0.01 ^b	0.08 \pm 0.00 ^b	0.09 \pm 0.01 ^b
Drought+SA1	0.30 \pm 0.27 ^{ab}	0.14 \pm 0.04 ^b	0.07 \pm 0.00 ^b	0.11 \pm 0.00 ^{ab}	0.15 \pm 0.02 ^{ab}
Drought+SA2	0.55 \pm 0.04 ^a	0.57 \pm 0.10 ^a	0.60 \pm 0.03 ^a	0.48 \pm 0.95 ^a	0.59 \pm 0.01 ^a
P value	P<0.05	P<0.01	P<0.01	P<0.01	P<0.01

p<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different

Fresh and Dry Weight Above Ground

The differences between the applications in terms of the fresh weight above ground and dry weight above ground was found statistically significant for all varieties. Fresh weight above ground that decreases with drought and the dry weight above ground increased in accordance with the application dosage of the salicylic acid for Tir, Doğu-88 and Altay 2000 varieties, decreased in Bezostajal variety due to SA₁ dosage and increased due to SA₂ dosage, and with Alparslan variety fresh weight above ground and dry weight above ground decreased as the application dosage increased (Table 5 and Table 6). The studies of Cuevas et al. (2006) and Praxedes et al. (2006) described that the reduction in plant weight under drought conditions could stem from the decrease in stoma conductivity associated with water deficiency, from the inhibition of CO₂ uptake and loss of photosynthetic pigment, or from the decrease in the rate of photosynthesis activity due to the damage occurred in the membranes. The increase in the rate of photosynthesis via salicylic acid application causes a change in the plant's biosynthesis of the protein, thus this phenomenon could be explained to regulate the growth and development of the plant, thereby increasing its fresh weight. Singh and Usha

(2003) and Turkyilmaz et al. (2005) stated that salicylic acid increased fresh weight of the plant under stress conditions, respectively, for wheat and beans. Several researchers, on the other hand, reported that salicylic acid reduced the transpiration rate and thus reduced the plant's water intake capacity, and therefore exhibited an inhibiting effect on the plant growth Larque-Saavedra (1978) and salicylic acid caused a decrease in fresh weight (Coban, 2007). In studies conducted on different plants under drought conditions, Ayas and Demirtas (2009) and Kusvuran et al. (2011) stated that drought stress caused a decrease in the dry weight of the plants. On the contrary, Turkyilmaz et al. (2005) and Khan et al. (2003) reported that salicylic acid increased the dry weight of the plant under stress conditions. Singh and Usha (2003) and Barkosky and Einhellig (1993) reported that salicylic acid enhanced leaf strength under stress conditions, while preserving the water potential of the plant by reducing transpiration. Moreover, as the varieties exhibited different reactions to salicylic acid applications, in the studies of Turkyilmaz et al. (2005) and Canakci (2010) it was stated that the response of a same variety could be different as the concentrations would change.

Table 5. The Effect of Salicylic Acid on the Above Ground Fresh Weight of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Above Ground Fresh Weight (g b-1) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu 88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	3.62±0.36 ^a	3.76±0.84 ^a	3.73±0.37 ^a	5.35±0.62 ^a	3.73±1.19 ^a
Drought	0.85±0.05 ^b	1.40±0.26 ^b	2.54±0.29 ^{ab}	0.91±0.01 ^b	1.52±0.36 ^{ab}
Drought+SA1	1.62±0.47 ^{ab}	1.59±0.29 ^{ab}	2.14±0.62 ^{ab}	1.58±0.31 ^{ab}	1.29±0.02 ^b
Drought+SA2	2.86±1.81 ^{ab}	2.93±1.18 ^{ab}	1.85±0.56 ^b	2.22±0.52 ^{ab}	3.55±0.89 ^b
P value	P<0.01	P<0.01	P<0.05	P<0.01	P<0.01

P<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different

Table 6. The Effect of Salicylic Acid on the Above Ground Dry Weight of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Above Ground Dry Weight (g b-1) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	0.78±0.08 ^a	0.85±0.14 ^a	0.87±0.05 ^a	1.24±0.17 ^a	0.84±0.20 ^{ab}
Drought	0.30±0.06 ^b	0.40±0.05 ^b	0.87±0.04 ^{ab}	0.29±0.05 ^b	0.48±0.07 ^{ab}
Drought+SA ₁	0.47±0.16 ^{ab}	0.45±0.05 ^{ab}	0.54±0.14 ^{ab}	0.46±0.38 ^{ab}	0.43±0.04 ^b
Drought+SA ₂	0.76±0.49 ^{ab}	0.72±0.30 ^{ab}	0.50±0.09 ^b	0.57±0.06 ^{ab}	0.93±0.26 ^a
P value	P<0.05	P<0.05	P<0.01	P<0.01	P<0.01

P<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different

Fresh and Dry Weight Underground

The differences between the applications in terms of underground fresh weight were found statistically significant for Tir, Altay 2000 and Bezostajal varieties, in terms of underground dry weight the differences were found statistically significant in all varieties except for the Doğu-88. The underground fresh weight, which decreased due to drought, increased in Tir and Altay 2000 varieties as a result of the salicylic acid applications, while in Bezostaja 1 variety underground fresh weight decreased via SA₁ application and reached the highest value via SA₂ application. For the Alparslan variety, the underground dry weight increased due to drought and decreased as a result of the salicylic acid applications. For Tir, Altay 2000 and Bezostajal varieties, the underground dry weight, which decreases under drought conditions, increased in Tir with salicylic acid application, decreased in Altay 2000 variety, and decreased due to SA₁ application and reached to a maximum underground dry weight value with SA₂ application in Bezostajal variety (Table 7 and Table 8).

Turkyilmaz et al. (2005) stated that salicylic acid applied to beans in greenhouse and field

conditions did not have a significant effect under greenhouse conditions on the root fresh weight, yet increased root fresh weight under field conditions. In addition, Canakci, (2010) reported that two low doses (0.1 mM, 10 mM) of salicylic acid increased the fresh root weight of the barley plant, whereas the two higher doses (100 mM, 200 mM) decreased the fresh root weight via toxic effect. Several researchers stated that high concentrations of salicylic acid decrease the value of fresh weight through presenting a growth and development inhibiting effect on the plant (Canakci and Munzuroglu 2006; Abdalla and El-Khoshiban, 2007). Plants cultivate optimally in proportion to the suitability of the water and environmental conditions they require. The lack of appropriate conditions or stress conditions adversely affect the plants. Indeed, Ohashi et al. (2009) and Kusvuran (2010) stated that the underground dry weight for a plant under drought stress decreases. Yet, Jung et al. (1999) and Turkyilmaz et al. (2005) reported that salicylic acid application contributes to plant strength and growth under stress conditions, and one of these contributions is the increase in the dry weight.

Table 7. The Effect of Salicylic Acid on the Underground Dry Weight of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Application	Underground Dry Weight (g b-1) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	1.72±0.17 ^a	1.59±0.83	1.66±0.38	2.72±0.32 ^a	2.12±0.53 ^{ab}
Drought	0.92±0.14 ^b	1.06±0.08	1.52±0.21	0.90±0.07 ^b	1.17±0.10 ^{ab}
Drought+SA ₁	1.49±0.25 ^{ab}	1.27±0.26	1.06±0.36	1.44±0.32 ^{ab}	1.05±0.19 ^b
Drought+SA ₂	1.23±0.31 ^{ab}	1.99±0.48	1.13±0.07	1.28±0.20 ^{ab}	2.40±0.38 ^a
P value	P<0.05	ns	ns	P<0.01	P<0.01

P<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different, ns: not significant

Table 8. The Effect of Salicylic Acid on the Underground Fresh Weight of the Wheat Varieties Cultivated under Drought Conditions

Applications	Underground Fresh Weight (g b-1) (mean±standard deviation (n=4))				
	Varieties				
	Tir	Doğu-88	Alparslan	Altay 2000	Bezostajal
Control	0.46±0.07 ^{ab}	0.40±0.19	0.42±0.04 ^{ab}	0.84±0.17 ^a	0.68±0.33 ^{ab}
Drought	0.29±0.04 ^b	0.33±0.04	0.58±0.07 ^a	0.46±0.41 ^{ab}	0.38±0.06 ^{ab}
Drought+SA1	0.47±0.08 ^a	0.41±0.05	0.43±0.12 ^{ab}	0.27±0.12 ^b	0.37±0.04 ^b
Drought+SA2	0.37±0.07 ^{ab}	0.55±0.14	0.31±0.02 ^b	0.44±0.05 ^{ab}	0.79±0.23 ^a
P value	P<0.05	ns	P<0.05	P<0.01	P<0.05

P<0.01, P < 0.05 different letters indicate means significantly different, ns: not significant

CONCLUSION

Due to the fact that wheat, which is mostly grown in dry farming system in Turkey, is affected during the whole vegetation period, grain productivity per unit area becomes subject to fluctuations. It is essential to identify and disseminate applications that reduce the adverse effects of drought, which leads to conditions that abiotic stress factors are negatively reflected in production. In this respect, this study, which focuses on the effect of salicylic acid on growth and several physiological characteristics of wheat varieties under drought conditions, determined that the responses of the varieties to the drought are different. The salicylic acid application, in terms of the investigated characteristics, was found to be adversely affecting the Alparslan variety in general, effective in increasing the tolerance to drought in the Tir wheat population line and the Doğu-88, Altay 2000, Bezostajal varieties and exhibited differences with respect to the dosages of salicylic acid (0.1 mM kg⁻¹ SA ve 1.0 mM kg⁻¹ SA). These results indicate that salicylic acid could be utilized as an effective growth regulator for plants in obtaining tolerance to drought. This study would provide an insight for further studies, since the type, application method, type and dosage of salicylic acid utilized might vary.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was founded YYU 2014-FBE-D136 Number of Projects by The YYU Scientific Research Presidency .

REFERENCES

- Abdalla MM, El-Khoshiban NH, 2007. The Influence of Water Stress on Growth, Relative Water Content, Photosynthetic Pigments, Some Metabolic and Hormonal Contents of Two *Triticum aestivum* Cultivars. Journal of Applied Sciences Research, 3 (12): 2062-2074.
- Anonymous, 2016a. Food Outlook, <http://www.fao.org/docrep/016/a1993e/a1993e00.pdf>. 05.11.2016
- Anonymous, 2016b. Statistics of Agriculture. Statistics of Plant Production, <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=teme> list. 05.11.2016.
- Ayas S, Demirtas C, 2009. Deficit Irrigation Effects on Cucumber (*Cucumis sativus* L. Maraton) Yield in Unheated Greenhouse Condition. Journal of Food, Agriculture & Environment, 7 (3,4) : 645 - 649.
- Bajji M, Kinet JM, Lutts S, 2002. The Use of the Electrolyte Leakage Method for Assessing Cell Membrane Stability as A Water Stress Tolerance Test in Durum Wheat. Plant Growth Regulation, 36 (1): 61-70.
- Barkosky RR, Einhellig FA, 1993. Effects of Salicylic Acid on Plant Water Relationship, Journal of Chemical Ecology, 19, 237-247.
- Beeflink WG, Rozema J, Huiskes AEL, 1985. Ecology of Coastal Vegetation. 2nd Edn., W. Junk Publication. USA. ISBN: 9061935318, pp: 640.
- Blum A, Ebrecon A, 1981. Cell membrane stability as measure of drought and heat tolerance in wheat. Crop Science; 21:43-7.
- Bray JR, 1963. Root production and the estimation of net productivity. Canadian Journal of Botany, 41(1), 65-72.

- Canakci S, Munzuroglu O, 2006. Effects of Acetylsalicylic Acid on Growth and Transpiration Rate of Corn (*Zea mays* L.) Seedlings. Science and Engineering Journal of Firat University. (4), 479 – 484.
- Canakci S, 2010. The effects of Salicylic Acid and ferulic acid on germination, various growth parameters and amount of pigments on barley (*Hordeum vulgare* L.) seeds. Firat University Journal of Science ., 22 (1), 37-45.
- Coban SS, 2007. Effect Of Salicylic Acid On Physiological Parameters Symptomatic For Drought Stress And Mineral Nutrition Of Chickpea Genotypes. Master Thesis. Ankara University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Soil Science.
- Cuevas E, Baeza P, Lissarrague JR, 2006. Variation in stomatal behaviour and gas exchange between mid-morning and mid-afternoon of north-south oriented grapevines (*Vitis vinifera* L. cv. *tempranillo*) at different levels of soil water availability, Science Horticultural, 108, 173-180.
- El-Tayeb MA, 2005. Response of Barley Grains to The Interactive Effect of Salinity and Salicylic Acid. Plant Growth Regulation, 45: 215-224.
- Ferreira ME, Satagopan J, Yandell B, Williams PH, Osborn TC, 1995. Mapping loci controlling vernalization requirement and flowering time in *Brassica napus*. Theoretical and Applied Genetics, 90: 727- 732.
- Gokmen E, 2011. Some Physiological And Biochemical Showed Chickpea Genotypes Against Drought Stress Determination Reactions. MS Thesis. The Graduate School of Natural and Applied Science of Selcuk University the Degree of Master of Science in Field Crops. Konya.
- Guneri Bagci E, 2010. Determination of Physiological and Biochemical Parameters Symptomatic for Oxidative Stress in Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Cultivars Under Drought. Ph.D. Thesis. Ankara University, Graduate School of Natural ve Applied Sciences, Department of Soil Science. Ankara
- Gunes A, Adak MS, Inal A, Alpaslan M, Eraslan F, Cicek N, Kayan N, Soyulu B, 2006. Oxidative Stress Depending on Drought and Determination Physiological Tolerance Mechanism in Chickpea and Lentil cultivars. Scientific Research Project. Ankara University.
- Jagtap V, Bhargava S, Streb P, Feierabend J, 1998. Comparative effect of water , heat and light stress on photosynthetic reaction in Sorghum bicolor (L.) Moench. Journal Experimental Botany. 49: 1715-1721.
- Jones MM, Turner NC, 1978. Osmotic adjustment in leaves of Sorghum response to water deficits. Plant Physiology, 61, 122–126.
- Jung B, Alsanius, BW, Jensen P, 1999. Effects of some plant and microbial metabolites on germination and emergence of tomato seedlings. In International Symposium on Growing Media and Hydroponics. 548(pp. 603-610).
- Kabiri R, Nasibi F, Farahbakhsh H, 2014. Effect of exogenous salicylic acid on some physiological parameters and alleviation of drought stress in *Nigella sativa* plant under hydroponic culture. Plant Protect. Science, 50: 43–51.
- Kacar B, 1995. Chemical Analysis of Plant and Soil III. A.U.A.F. Publications of Education, Research and Development Foundation. (3), pp: 255.
- Kaydan D, Yagmur M, Okut N, 2007. Effects of Salicylic Acid on the Growth and Some Physiological Characters in Salt Stressed Wheat (*Triticum aestivum* L.). Ankara University, Faculty of Agriculture, Journal of Agricultural Sciences, 13 (2): 114-119.
- Kaydan D, Yagmur M, 2008. A Research on Yield and Yield Components of Some Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.) Varieties in Van Ecological Conditions, Ankara University, Faculty of Agricultural Sciences, 14 (4), 350-358.
- Khaliq I, Shah SAH, Ahsan M, 1999. Evaluation of Spring Wheat (*Triticum aestivum* L.) For Drought Field Conditions. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2 (3): 1006-1009.

- Khan W, Prithviraj B, Smith DL, 2003. Photosynthetic responses of corn and soybean to foliar application of salicylates. *Journal of Plant Physiology*. 160, 485–492.
- Kulshreshta S, Mishra DP, Gupta RK, 1987. Changes in content of chlorophyll, proteins and lipids in whole chloroplast and chloroplast membrane fractions at different leaf water potentials in drought resistant and sensitive genotypes of wheat. *Photosynthetica*, 21(1): 65-70.
- Kusvuran S, 2010. Relationships Between Physiological Mechanisms of Tolerances to Drought And Salinity in Melons. Ph. D. Thesis. Department of Horticulture Institute of Natural and Applied Sciences University of Cukurova. Adana.
- Kusvuran S, Dasgan HY, Abak K, 2011. Responses of different melon genotypes to drought stress. *Yuzuncu Yil University Journal of Agricultural Sciences*, 21(3): 209-219.
- Larque-Saavedra A, 1978. The antitranspirant effect of acetylsalicylic acid on *Phaseolus vulgaris*. *Physiology Plant*, 43: 126–128.
- Mensah JK, Obadoni BO, Eroutor PG, Onome-Irieguna F, 2006. Simulated flooding and drought effects on germination, growth and yield parameters of Sesame (*Seasamum indicum* L.). *African Journal of Biotechnology*, 5: 1249-1253.
- Monti LM, 1986. Breeding Plants for Drought Resistance: The Problem and its Relevance. Drought Resistance in Plants. Meeting Held in Amalfi, 19 to 23 October 1986, Belgium, 1-8.
- Munns R, Shazia H, Rivelli AR, James RA, Condon AG, Lindsay MP, 2002. Avenues for increasing salt tolerance of crops and the role of physiologically based selection traits. *Plant Soil*. 247: 93–105.
- Mutlu S, Karadagoglu O, Atici O, Tasgin E, Nalbantoglu B, 2013. Time-dependent effect of salicylic acid on alleviating cold damage in two barley cultivars differing in cold tolerance. *Turkish Journal of Botany*, 37: 343-349.
- Nemeth M, Janda T, Hovarth E, Paldi E, Szali G, 2002. Exogenous salicylic acid increases polyamine content but may decrease drought tolerance in maize. *Plant Science*, 162: 569–574.
- Ohashi Y, Nakayama N, Saneoka H, Mohapatra KP, Fujita K, 2009. Differences in the Responses of Stem Diameter and Pod Thickness To Drought Stress During the Grain Filling Stage in Soybean Plants. *Acta Physiol Plant*, 31: 271–277.
- Perez-Lopez U, Robredo A, Lacuesta M, Mena-Petite A, Munoz-Rueda A, 2008. The Impact of Salt Stress on the Water Status of Barley Plants is Partially Mitigated by Elevated CO₂. *Environmental and Experimental Botany*, 66 (3): 463-470.
- Praxedes SC, DaMatta FM, Loureiro ME, Ferrao MAG, Cordeiro AT, 2006. Effects of long-term soil drought on photosynthesis and carbohydrate metabolism in mature robusta coffee (*Coffea canephora* Pierre var. kouillou) leaves, *Environmental and Experimental Botany*, 56, 263-273.
- Premchandra GS, Saneoka H, Ogata S, 1990. Cell membrane stability, an indicator of drought tolerance as affected by applied nitrogen in soybean. *Journal Agricultural Science Cambridge*. 115, 63-66.
- Sairam RK, 1994. Effect of moisture-stress on physiological activities of two contrasting wheat genotypes. *Indian Journal of Experimental Biology*, 32, 594-594.
- Singh B, Usha K, 2003. Salicylic acid induced physiological and biochemical changes in wheat seedlings under water stress. *Plant Growth Regulation*. 39, 137-141.
- Tavakkoli E, Fatehi F, Rengasamy P, McDonald G, 2012. A comparison of hydroponic and soil-based screening methods to identify salt tolerance in the field in barley. *Journal of Experimental Botany*, 63(10): 3853-3868.
- Turkyilmaz B, Aktas LY, Guven A, 2005. Salicylic acid induced some biochemical and physiological changes in *Phaseolus vulgaris* L. *Science and Engineering Journal of Firat University*. 17 (2), 319-326.

Iğdır Sulu Koşullarında Bazı Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin Adaptasyon Kabiliyetlerinin Belirlenmesi

Fırat SEFAOĞLU^{1*}

ÖZET: Iğdır sulu koşullarına uygun yağlık ayçiçeği çeşit ve çeşit adaylarını belirlemek amacıyla 2017 yılında yürütülen bu çalışma, Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Çalışmanın materyalini Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü (TTAE) ayçiçeği ıslah programınca geliştirilen, daha önce yapılmış verim denemelerinde ön plana çıkmış çeşit adayları ve tescilli çeşitler oluşturmuştur. İncelenen genotiplerin tabla çapı, bitki boyu, bin tane ağırlığı, tane verimi, yağ oranı ve yağ verimi açısından istatistiksel olarak farklı oldukları bulunmuştur. Araştırmada en yüksek tane verimine 16Tr60 (484 kg da⁻¹), 16Tr67 (451 kg da⁻¹) ve Coral (442 kg da⁻¹) genotipleri, en yüksek yağ içeriklerine ise 16 Tr 62 ve 16 Tr 60 (%35,6) genotiplerinin sahip olduğu belirlenmiştir. Araştırma sonuçları verim performansları bakımından 16 Tr 62, 16 Tr 60 ve Coral genotiplerinin verim ve kalite açısından Iğdır ekolojik koşullarında umut verici olduğunu ve bu hatlar ile çalışmalara devam edilmesinin uygun olacağını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yağlık ayçiçeği, *Helianthus annuus*, tabla çapı, tane verimi, yağ oranı.

The Investigation of Adaptation Capabilities of Some Sunflower Genotypes in Iğdır Irrigated Conditions

ABSTRACT: This study was performed as randomized complete blocks with four replications to determine the suitable sunflower genotypes under irrigated conditions of Iğdır in 2017. The developed new sunflower hybrids by sunflower breeding program of TTAE with higher yields in previous researches were used. Determining yield components were head diameter (cm), plant height (cm), 1000 seed weight (g), seed yield (kg da⁻¹), seed oil content (%) and oil yield (kg da⁻¹). In this study, the highest seed yield 16Tr 60 (484.6 kg da⁻¹), 16Tr67 (451.8 kg da⁻¹) and Coral (441.2 kg da⁻¹) genotypes, the highest oil content, 16 Tr 60 (%35,6) and 16 Tr 66 (%34.2) genotypes were determine. The results of the study show that 16 Tr 62, 16 Tr 60 ve Coral genotypes candidates are promising in terms of yield and quality in Iğdır ekolojik contitions and reveals that continue to work with this lines is appropriate.

Key Words: Sunflower oil, *Helianthus annuus*, head diameter, seed yield, oil content.

¹ Fırat SEFAOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-8485-6564), Kastamonu Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Kastamonu-Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Fırat SEFAOĞLU, e-mail: fsefaoglu@kastamonu.edu.tr

Bu çalışma Doğu Anadolu Bölgesine Uygun Ayçiçeği Genotiplerinin Belirlenmesi isimli TAGEM Projesinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

İnsan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan ve insanların yaşamsal aktivitelerini yerine getirebilmesi için gerekli olan temel besin maddelerinden birisi de yağlardır. Günlük aktivitelerin yerine getirilmesi için yetişkin bir birey ortalama 2800-3000 kaloriye gereksinim duymaktadır. Dengeli bir beslenme için bu kalorinin de %35'i yağlardan karşılanmalıdır. Yağlar bitkisel ve hayvansal kaynaklı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bitkisel kaynaklı yağların daha ucuz olması nedeniyle ülkemizde tüketilen yağın yaklaşık %80'ini bitkisel yağlar oluşturmaktadır.

Ayçiçeği yağ kalitesi ve yağ oranının (% 45-50) yüksek, yağın renksiz ve kokusuz olması, depolama ve kızartma esnasında oksitadif değişimlere karşı az hassas oluşu gibi birçok sebep ülkemizde ihtiyaç duyulan bitkisel yağ üretiminin %70'ini ayçiçeğinden karşılanmasına neden olmaktadır (Ayçiçeği Raporu 2018). Ülkemizde başta Trakya, Marmara, İç Anadolu ve Ege bölgesi olmak üzere son dönemlerde Akdeniz ve Karadeniz Bölgelerinde de yetiştiriciliği yapılmaktadır.

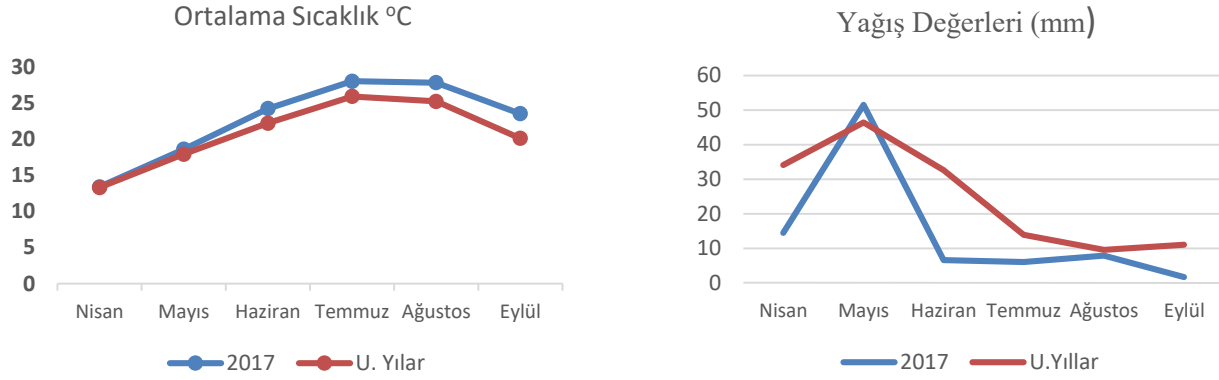
Ayçiçeği bitkisinin tohum ve yağ verimleri, bölgeye ve bitki çeşidine göre önemli şekilde değişmektedir. Gün uzunluğuna duyarsız olması, kurağa ve düşük sıcaklıklara dayanıklı oluşu, kumludan killiye kadar değişen birçok toprak tipinde iyi yetişmesi ayçiçeğinin çok farklı çevrelere adapte olmasını sağlamaktadır. Bu özellikleri bitkiyi diğer yağ bitkilerinden üstün kılmaktadır (Carter, 1978). Kaliteli ve yüksek verimli hibrit çeşitlerin geliştirilmesi ve kullanımının yaygınlaştırılması verimi artırma yolunda önemli bir adım olmaktadır. Ancak yüksek verim için verim özelliklerini ve çevre koşullarındaki performanslarını test ederek her çeşit için uygun toprak, iklim ve yetiştirme tekniklerini belirlenmesi gerekmektedir. Yeni

geliştirilmiş olan ayçiçeği çeşitlerinin farklı ekolojik şartlardaki performansları farklılık göstermektedir. Bu nedenle ayçiçeği tarımının yoğun olarak yapıldığı ve yapılabileceği yerlerde yeni genotiplerin adaptasyonuna yönelik çalışmaların sürekli olarak yapılması gerekmektedir.

Araştırmanın yürütüldüğü İğdır Ovası, Türkiye'nin mikroklima özelliği gösteren en geniş ovalarından biridir. Sahip olduğu bağıl nem yüksekliği ile İğdır ili, çevresine göre iklim, toprak ve bitki örtüsü gibi doğal çevre özellikleri açısından farklı özellikler göstermektedir. Ova topraklarında, bitki adaptasyonu ve tarımı tehdit eden tuzluluk problemi baş göstermektedir. Bu çevresel faktörleri kontrol altına alma gibi bir durum söz konusu olmadığı için yeni geliştirilen çeşitlerin yetiştirileceği bölgenin ekolojik şartlarına adapte olması gereklidir. Bir başka ifade ile geliştirilen çeşitlerde yetiştirme tekniği ve ekolojik koşulların bir arada düşünülmesi gerekliliği vardır (Kurt, 2002). İğdır ekolojik şartlarına adaptasyon yeteneği bulunan, yüksek yağ oranı ve tohum verimine sahip çeşitlerin belirlenmesi ve geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaca yönelik olarak İğdır ekolojik şartlarda yapılan bu çalışmada, bazı yağlık ayçiçeği çeşit ve çeşit adaylarının adaptasyon kabiliyeti ve bazı tarımsal özellikleri incelenmiş ve yüksek performans gösterecek çeşit ve çeşit adaylarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma, 2017 üretim sezonunda Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü (DATAE) İğdır istasyonu sulanabilir deneme alanlarında yapılmıştır. Çalışmanın yapıldığı lokasyona ait bazı iklimsel özellikler Şekil 1' de sunulmuştur.



Şekil 1. İğdır ilinde üretimin yapıldığı aylarda, 2017 yılı ve uzun yıllar ortalama (UYO) sıcaklık (°C) ve yağış değerleri (mm)

Araştırmanın yürütüldüğü İğdır lokasyonunda ortalama sıcaklık değerleri (20.8 °C) araştırma yılı sıcaklık değerlerinden (22.6 °C) nispeten düşük olmuştur. Toplam yağış miktarı incelendiğinde bitkinin vejetasyon süresi

boyunca Mayıs ayı hariç olmak üzere uzun yıllar ortalamasının oldukça altında kalmıştır. Uzun yıllar ortalaması dikkate alındığında, Mayıs ayı yağış miktarı nispeten daha yüksek olmuştur (Şekil 1).

Çizelge 1. Deneme Alanı Toprağının Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Örneğin yeri	Saturasyon	pH	EC	Tuz	Kireç	Organik	Fosfor	Potasyum
İli -İlçesi	%		dS/m	%	%	Mad. (%)	kg da ⁻¹	kg da ⁻¹
İğdır-Merkez	58	7.7	3.2	0.1	8.04	1.96	5.95	109

Denemeye ait bazı toprak parametreleri Çizelge 1'de sunulmuştur. Çizelge 1'incelendiğinde, deneme alanı toprağı killi-tınlı (%58) bünyeye sahip olup, alkalın reaksiyonlu, (7.7) kireç oranı (%8.04) orta düzeyde, organik madde (%1.96) ve elverişli fosfor (5.95 kg da⁻¹) içeriğinin düşük, potasyum oranının (109 kg da⁻¹) yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Araştırmada Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü TTAE ayçiçeği ıslah programınca geliştirilen ve daha önce Erzurum ekolojik koşullarında yürütülmüş verim denemesinde ön plana çıkmış 5 adet hibrit çeşit adayı (16Tr62, 16Tr60, 16Tr66, 16Tr67 ve 16Tr63), ve üç adet kontrol çeşit (P4L162, Coral ve Cadix) deneme materyalini oluşturmuştur.

Denemeler "Tesadüf Blokları Deneme Deseni"ne göre 4 tekerrürlü olarak

yürütülmüştür. Deneme alanı toprakları sonbaharda pulluk ile derin olarak sürülmüş ve kesekli olarak kışa terkedilmiş, ilkbaharda ekim öncesi, diskaro ve tırmık çekilen deneme alanında tohum yatağı hazırlanmıştır. 19 Nisan'da İğdır'da kurulan denemelerde parsel boyları 8,1 m, sıra arası 70 cm, sıra üzeri 30 cm ve her parsel 4 sıra olacak şekilde el ile ekim yapılmıştır. Deneme yılında gübrelere aktif miktarları hesap edilerek ayrı ayrı tartılıp, 8 kg da⁻¹ P₂O₅ gübrenin tamamı, azotlu gübrenin yarısı Amonyum Sülfat formunda (5 kg da⁻¹ N) ekimden hemen önce, azotlu gübrenin kalan yarısı ise Amonyum nitrat formunda bitkiler 15-20 cm boylandığında uygulanmıştır. Bitkiler çıkışı takiben 2-3 hafta sonra ilk çapa ve ocakta tek bir fide kalacak şekilde tekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yetiştirme periyodunca sıra

üzeri ve arasındaki yabancı otlar çapa yapılarak kontrol altında tutulmuştur. Araştırma süresi boyunca özellikle çiçeklenme dönemi olmak üzere karık usulü sulama yapılmıştır. Ağustos ayının ikinci haftasında parsellerde yarıdan birer sıra, alt ve üst kısımlarından bir ocak kenar tesiri olarak alındıktan sonra geri kalan ortadaki iki sıradan hasat yapılmıştır. Hasat edilen tablalar, gölgede 2-3 gün kurutulmuş ve dövülerek harman edilmiş gerekli sayım ve tartımlar yapılmıştır. Araştırmada bitki boyu, tabla büyüklüğü, bin tane ağırlığı, tane verimi, yağ oranı ve yağ verimi incelenmiştir. Ham yağ oranı analizleri Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü laboratuvarında NMR (OXFORD 4000) cihazında TS 9059 EN ISO 5511 yöntemine göre yapılmıştır. Araştırmadan elde edilen veriler JMP 7,0 (Copyright © 2007SAS Institute Inc.) istatistik paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuştur. 'F' testi ile farklılıklar tespit edilen işlemlerin ortalama değerleri 'LSD' önem testine göre gruplandırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sekiz yağlık ayçiçeği genotipiyle yapılan çalışmada, incelenen özellikler bakımından ayçiçeği genotipleri arasında önemli farklılıklar olduğunu ve incelenen tüm

özelliklerin ortalama değerleri ile bu ortalamalara göre faktörlere ait konuların istatistikî olarak ($P<0,05$ veya $P<0,01$) oluşturdukları önemlilik grupları Çizelge 2, ve Şekil 2'de verilmiştir.

Araştırmada incelenen genotipler arasında tabla çapı bakımından görülen farklılıklar istatistikî olarak önemli ($p<0,01$) bulunmuş ve farklı gruplar oluşturmuştur (Çizelge 2). En yüksek tabla çapı 28.6 cm ile 16Tr67 genotipinde belirlenmişken en düşük 24.5 cm ile P4LL62 ve 16Tr66 genotipinde tespit edilmiştir (Çizelge 2). Ayçiçeğinde tabla çapı birçok faktöre bağlı olarak farklılık göstermektedir. Gürbüz ve ark (2003); yaptığı araştırma sonucunda ekolojik şartlara, toprak yapısına ve genotipik faktörlere bağlı olarak tabla çapının değiştiğini, genel olarak tabla çapının 20-30 cm arasında olduğunu fakat 10-75 cm arasında değerler aldığını bildirmiştir. Tabla çapı, tohum verimini doğrudan etkileyen bir faktördür. Nitekim araştırmamızda tabla çapı büyük olan genotiplerin tohum verimlerinin de yüksek olduğu görülmektedir. Bu konuda yapılan birçok araştırmada tabla çapının tane verimi, bin tane ağırlığı ve yağ verimine pozitif bir etkisinin olduğu birçok araştırmacı tarafından (Albayrak, 2014; Ashraf, 2017; Sefaoğlu ve Kaya, 2018) bildirilmiştir.

Çizelge 2. Farklı ayçiçeği genotiplerinin tabla çapı ve bitki boyu değerleri

Çeşit adayı/ Çeşit ismi	Tabla Çapı (cm)	Bitki Boyu (cm)	1000 Tane Ağırlığı (g)	Tane Verimi (kg da-1)	
16 TR 62	26.2 bd	190.5	84.6	380.2 cd	
P4 LL 62	24.5 d	157.4	88.2	435.0 ac	
16 TR 60	28.0 ab	175.4	84.3	484.6 a	
16 TR 66	24.9 d	169.2	82.9	429.2 bc	
CORAL	26.1 cd	168.8	90.7	441.2 ab	
16 TR 67	28.6 a	171.0	86.6	451.8 ab	
16 TR 63	25.8 cd	176.6	84.3	338.1 d	
CADİX	27.5 ac	187.3	83.5	414.1 bc	
Ö.D	Hat	*		**	
	Ortalama	26.4	174.5	85.6	421.8
	C.V (%)	5,50			8,70
	LSD (H)	2,20			54.9

*istatistikî olarak %5'te önemli ($P<0.05$); **istatistikî olarak %1'de önemli ($P<0.01$)

Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir.

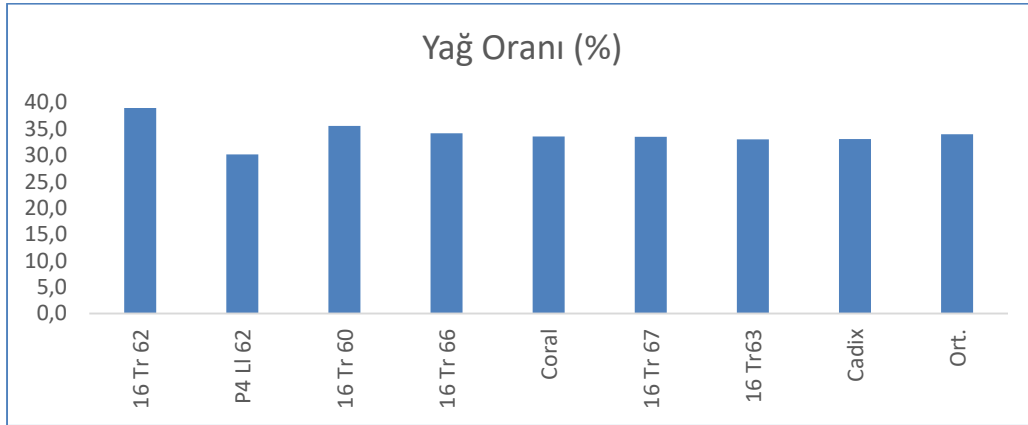
Araştırmada bitki boyu bakımından çeşit ve çeşit adayları arasında istatistiki açıdan farklılığın olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 2). Araştırmada en uzun bitki boyu 16Tr62 (190.5 cm)'de, en kısa boy ise P4LL62 (157.4 cm) genotipinde ölçülmüştür (Çizelge 2). Araştırmada kullanılan genotiplerin ortalama bitki boyu 174.5 cm olarak belirlenmiştir. Denemeye alınan genotiplerin bitki boyları arasında her ne kadar istatistiki açıdan farklılık olmasa da rakamsal olarak görülen farklılıklar büyük oranda genetik farklılıktan ileri gelebileceği (Sağlam ve Ülger, 1992) gibi çeşitlerin çevre, iklim ve kültürel uygulamalara verdikleri farklı tepkilerden kaynaklanabileceği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Yılmaz ve Kınay, 2015; Deviren ve Eryiğit, 2017).

Çizelge 2 'nin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, araştırma yılında 1000 tane ağırlığı en yüksek Coral (90.7 g) çeşidinde bulunmuştur. En düşük bin tane ağırlığı ise 16 Tr 66 (82.9 g) genotipinde belirlenmiştir. Yapılan varyans analizleri değerlendirmelerinde genotiplerin 1000 tohum ağırlıklarında istatistiki olarak önemli farklılığın olmadığı anlaşılmıştır (Çizelge 2). Tıpkı tabla çapında olduğu gibi tane ağırlığındaki farklılıklar iklim, toprak ve yetiştirme şartlarına göre de farklılık gösterdiği birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Özer ve ark., 2003; Albayrak, 2014; Yılmaz ve Kınay, 2015; Ashraf, 2017).

Denemede kullanılan yağlık ayçiçeği genotiplerinin ortalama tohum verimlerinin bulunduğu Çizelge 2'nin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi 16 Tr 60 genotipi dekara 484.6 kg'lık ortalama ile en fazla tohum üreten genotip olarak ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte 16Tr67 (451.8 kg da⁻¹) ve Coral (441.2 kg da⁻¹)

genotipleri verim açısından aynı grupta (b) yer almışlardır. Bu araştırmada en düşük tohum verimi ise 338.1 kg da⁻¹ ile 16Tr63'den elde edilmiştir. Genotipler arasında ortaya çıkan bu farklılık p<0,01 ihtimal seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 2). Farklı genotiplerle benzer ve değişik ekolojilerde yapılan çalışmalarda dekara tane verimi 131-500 kg da⁻¹ arasında bulunmuştur. (Sefaoğlu ve ark., 2009; Acar ve ark., 2011; Evcı ve ark., 2011; Albayrak, 2014; Karakuş ve ark., 2014; Yılmaz ve Kınay, 2015; Ashraf, 2017; Deviren ve Eryiğit, 2017). Oluşan bu verim farklılıklarının; ekolojik şartlar, ekim zamanları, bakım, kültürel işlemler ve genetik farklılıklardan oluştuğu düşünülmektedir.

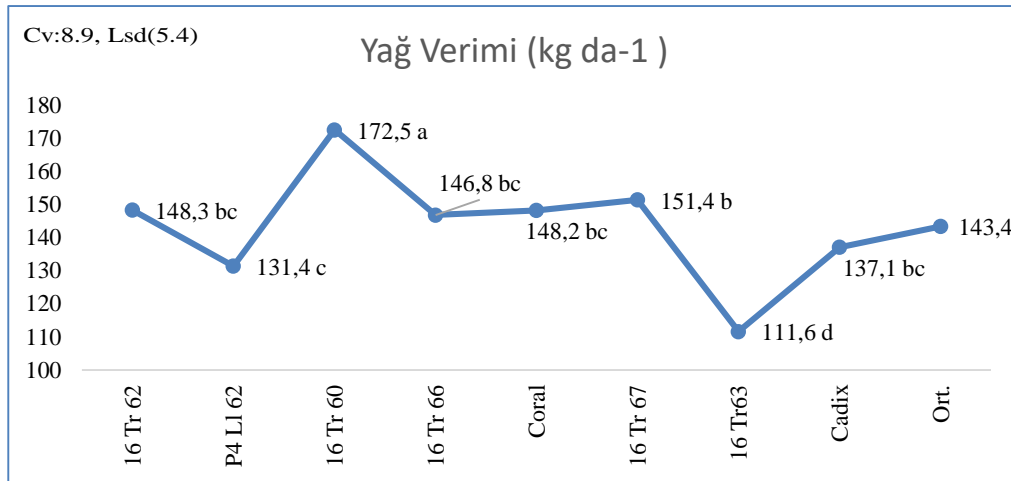
İğdır ekolojik koşullarında yağlık ayçiçeği genotipleri ile yürütülen bu çalışmada genotiplerin ortalama yağ oranı % 34.0 olarak belirlenmiştir. Genotiplere ait yağ oranlarının verildiği Şekil 1' den görüleceği gibi, en yüksek yağ oranı 16Tr62, 16Tr60 ve 16Tr66 (sırasıyla % olarak 39.0, 35.6 ve 34.2) genotiplerinden, en düşük ise Cadix (%33.1) çeşidinde belirlenmiş ve bu sonuçlar arasındaki farklılık istatistiki olarak önemli bulunmamıştır. Denemede ham yağ oranının farklı olmasının nedenleri arasında büyük ölçüde çeşit farklılığı etkili olmakla birlikte, yapılan birçok çalışmada: çevresel faktörlerin değişkenliği yağ oranını etkileyen önemli bir faktör olduğu bildirilmiştir (Zürren ve Bachofen, 1985; Kılılı, 1997; Roche ve ark., 2004; Karaaslan ve ark., 2007). Nitekim elde edilen sonuçlar ayçiçeğinde yağ oranının çevresel faktörlerden önemli derecede etkilendiğini bildiren birçok araştırma sonuçlarıyla da teyit edilmiştir (Gül, 2014; Sefaoğlu ve Kaya, 2018).



Şekil 2. Farklı ayçiçeği genotiplerinin yağ oranı değerleri

Yağ verimi yönünden ayçiçeği genotipleri arasındaki farklılığın istatistiki olarak önemli ($p < 0.01$) olduğu Şekil 2’de görülmektedir. Yağ verimi tane verimi ve yağ oranı bileşkesi olup, çeşitlerin genotipik özelliği olarak ortaya çıktığı gibi tane verimi ve yağ oranını etkileyen tüm faktörlerin de etkisi altında kalabilir. Nitekim yüksek tane verimine sahip olan 16 Tr 60 genotipinin yağ veriminde (172.5 kg da^{-1}) yüksek olduğu görülmektedir. Araştırma sonucunda en düşük yağ verimi ise 111.6 kg da^{-1}

1 ile 16 Tr 63 genotipinden elde edilmiştir. Genotiplerin ham yağ verimindeki farklılığın yağ oranları ve tohum verimindeki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir (Güvercin ve ark., 2002). Farklı çeşit ve bölgelerde yapılan çalışmalarda yağ verimlerini Albayrak (2014) $112.6-119.7 \text{ kg da}^{-1}$, Gül (2014) $120.4-132.0 \text{ kg da}^{-1}$, Ashraf (2017) $108.3-118.8 \text{ kg da}^{-1}$, Deviren ve Eryiğit (2017) $115.8-135.7 \text{ kg da}^{-1}$; Sefaoğlu ve Kaya (2018) $44.8-111.9 \text{ kg da}^{-1}$ olarak belirtmişlerdir.



Şekil 3. Farklı ayçiçeği genotiplerinin yağ verim değerleri

SONUÇ

İğdır ekolojik koşullarında 2017 yılında yürütülen bu çalışmada, yağlık ayçiçeği çeşit adaylarının ve çeşitlerin verim ve verim unsurlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırma sonucunda çeşit adaylarının tane verimi, bin tohum ağırlığı, bitki boyu, tabla çapı,

yağ oranı ve yağ verimi değerleri bakımından, kontrol çeşitler ile karşılaştırıldığında kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek tohum ve yağ verimi 16Tr60, 16Tr67 ve 16Tr66 genotiplerinden elde edilmiştir. En yüksek yağ oranı ise 16Tr66 (%35.6) çeşit adayında belirlenmiştir. Araştırma sonucuna

göre 16Tr60, 16Tr67 ve 16Tr66 genotiplerinin incelenen özelliklere göre ümit var çeşit adayları olduğu ve bu hatlar ile çalışmaya devam edilip bölge üreticisinin hizmetine sunulmasının uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Acar M, Gizlenci Ş, Öner EK, 2011. Sunflower Breeding Studies in Blacksea Area Sunflower Breeding and Sdaptation Studies in Cukurova Region. International Symposium On Sunflower Genetic Resources. October 16 – 20. 2011. S.47. Kuşadası. İzmir. Turkey.
- Albayrak ŞN, 2014. Ekim zamanlarına Göre Uygulanan Değişik Azotlu Gübre Formlarının Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) Çeşitlerinin Verim Ve Verim Unsurlarına Etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ashraf A, 2017. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) Çeşitlerinde Farklı Azot Dozları ve Uygulama Zamanlarının Etkilerinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (Basılmış).
- Carter FC, 1978. Sunflower Science and Technology. American Society of Agronomy. 505 p. Wisconsin USA.
- Deviren R, Eryiğit T, 2017. İğdır ovası sulu koşullarında bazı ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) çeşitlerinin verim performanslarının belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 20 (Özel Sayı), 166-171, 2017
- Evcı G, Pekcan V, Yılmaz İM, Kaya Y, Şahin İ, Cıtak N, Tuna N, Ay O, Pilaslı A, 2011. Ayçiçeğinde (*Helianthus annuus L.*) yağ kalitesi ve verim öğeleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. Türkiye IX. Tarla Bitkileri Kongresi. S.279. Bursa.
- Güvercin RŞ, Tanrıverdi M, Yılmaz HA, 2002. Harran ovasında yetiştirilebilecek bazı ayçiçeği çeşitlerinin verimi ve önemli tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. Harran Üniv. Zir. Fak. Derg. 6(3): 57-64.
- Gül V, 2014. Farklı Gelişme Sürelerine Sahip Yağlık Ayçiçeği Genotiplerinin Farklı Azot Dozlarına Tepkileri. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi (Basılmış).
- Gürbüz B, Kaya MD, Demirtola A, 2003. Ayçiçeği Tarımı. Hasat Yayıncılık Ltd. Şti. ISBN- 975-8377-23-X. Ege Basım.
- Karakuş A, Kaya C, Sefaoğlu F, 2014. Bazı yağlık ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) çeşit adayları ve çeşitlerinin Erzurum koşullarında adaptasyon kabiliyetlerinin belirlenmesi. Enerji Tarımı ve Biyoyakıtlar 4. Ulusal Çalıştayı. 28-29 Mayıs 2014 Samsun. 115-122.
- Karaaslan D, Tonçer Ö, Söğüt T, 2007. Güneydoğu Anadolu Bölgesi koşullarında bazı ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) çeşitlerinin verim ve bazı verim özellikleri bakımından değerlendirilmesi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 11(1/2): 31-38.
- Kılıç F, 1997. Kahramanmaraş ekolojik koşullarında yağlık melez ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) çeşitlerinin verim ve verim unsurları üzerine bir araştırma. Doğa Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi 21:149-155.
- Kurt O, 2002. Tarla Bitkileri Yetiştirme Tekniği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi . Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No: 44.
- 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. Turkish Journal of Agriculture and Forestry. 27 (4); 199-205
- Roche J, Essahat A, Bouniols M, El-Asri Z, Mouloungui M, Mondies AM, 2004. Diversified Composition of Sunflower (*Helianthus annuus L.*). Journal of Eco-Physiology. 3. 59-71
- Sefaoğlu F, Özer H, Öztürk E, Polat T, 2009. Erzurum ekolojik koşullarında bazı yağlık ayçiçeği çeşitlerinin adaptasyonu ve önemli tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. Türkiye VIII. Tarla Bitkileri Kongresi. 19-22 Ekim 2009. Hatay/Türkiye.
- Sefaoğlu F, Kaya C, 2018. Bazı yağlık ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) genotiplerinin Erzurum ekolojik koşullarında adaptasyon kabiliyetlerinin belirlenmesi. Alinteri Journal of Agriculture Sciences. 2018, 33(1): 37-41.
http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/6df8506146d075b_ek.pdf?tipi=42&toru=H&sube=0
- Yılmaz G, Kınay A, 2015. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Heliannus Annus L.*) çeşitlerinin Tokat- Kazova şartlarında verim ve verim özelliklerinin incelenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi. 30. 281-286
- Zürrer H, Bachofen R, 1985. Yields of Tree Cultivars of Sunflower in Switzerland. Biomass. 7. 297-302.

Pamukta Humik Asidin Farklı Uygulama Yöntemlerinin Toprağın Besin Maddesi İçeriğine Etkisi

Mehmet TARHAN¹, Emine KARADEMİR^{2*}

ÖZET: Bu çalışma pamukta humik asidin farklı uygulama yöntemlerinin toprağın bitki besin maddesi içeriğine etkisini belirlemek amacıyla, Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri bölümü deneme alanında, 2016 yılında yürütülmüştür. Yedi farklı uygulamanın (kontrol, toprağa, tohuma, çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa, çiçeklenme döneminde yaprağa, toprağa + çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa, tohuma + çiçeklenme döneminde yaprağa) yer aldığı çalışmada Stoneville 468 pamuk çeşidi ile TKİ Hümas humik asidi (%5 organik madde, % 12 humik + fulvik asit, %3 suda çözünür potasyum oksit) materyal olarak kullanılmıştır. Araştırmada humik asidin farklı uygulama yöntemlerinin toprakta fosfor, potasyum, kalsiyum, sodyum, magnezyum, demir, çinko, mangan ve bakır içeriği değerlerine önemli etkisinin olduğu ve uygulamalar arasında önemli istatistiksel farklılıkların elde edildiği, ancak azot içeriği bakımından ise uygulamalar arasında önemli bir farklılığın bulunmadığı belirlenmiştir. Tohuma humik asit uygulaması ile toprakta K, Ca, Mg, Fe, Mn ve Cu içeriği değerlerinin arttığı, çiçeklenme öncesi dönemde yeşil aksamına uygulanan humik asit ile topraktaki P değerinin arttığı, topraktaki en yüksek Zn içeriği değerinin ise çiçeklenme döneminde yaprağa uygulanan humik asitten elde edildiği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda pamuğa humik asit uygulamasının toprağın besin maddesi içeriğinde artışa yol açtığı, en iyi uygulamanın çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa uygulama ile tohuma uygulamadan elde edildiği, toprağa humik asit uygulamasının K, Ca, Na, Mg ve Cu içeriği değerlerinde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pamuk, Bitki Besin Maddesi, Humik Asit, Uygulama Metodu, Toprak

The Effect of Different Application Methods of Humic Acid on Soil Nutrients Content in Cotton

ABSTRACT: This study was carried out to determine the effect of different humic acid application methods on soil nutrients content in cotton. The study was conducted at Siirt University Faculty of Agriculture Department of Field Crops experimental area in 2016. In the experiment Stoneville 468 cotton variety and TKI Humas humic acid (5% organic matters, 12% humic+fulvic acid, 3% water soluble potassium oxide) were used as material. Seven different humic acid applications were performed as Control, To Soil, To Seeds, Leaves at Pre-Flowering Stage, Leaves at Flowering Stage, Soil + Leaves at Pre-Flowering Stage and Seeds + Leaves at Flowering Stage. The results of soil analysis indicated that there were significant differences between humic acid application methods in terms of potassium, calcium, sodium, magnesium, zinc and copper content of soil, but there was non-significant for that of nitrogen. The application of humic acid on seed treatment increased the potassium, calcium, magnesium, iron, manganese and copper content of soil. Additionally, at pre-flowering stage application of humic acid to the leaves increased the content of phosphorus in the soil, the highest zinc content obtained from application at flowering stage. According to the results of study it was concluded that nutrient content of soil increased by application of humic acid, the best response observed from application at pre-flowering stage to the leaves and seeds, in addition, soil humic acid application led to decrease K, Ca, Na, Mg and Cu values of soil.

Keywords: Cotton, Plant Nutritions, Humic Acid, Application Method, Soil

¹ Mehmet TARHAN (Orcid ID: 0000-0003-3532-3742), Gercüş Tarım İlçe Müdürlüğü, Batman, Türkiye.

² Emine KARADEMİR (Orcid ID: 0000-0001-6369-1572), Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Siirt, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Emine KARADEMİR, e-mail: eminekarademir@siirt.edu.tr

Bu çalışma Mehmet TARHAN'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / Received: 14.03.2018
Kabul tarihi / Accepted: 22.04.2018

GİRİŞ

Pamuğun tekstil sanayisi başta olmak üzere birçok farklı sanayi kollarındaki kullanılabilirliği hem ekonomik hem de sosyal açıdan ülke ekonomisi için stratejik bir ürün olduğunun göstergesidir. Ülkemizde yaklaşık olarak 501.853 ha'lık alanda pamuk tarımı yapılmaktadır ve bu alanlardan toplam 882 bin tonluk bir lif pamuk üretimi gerçekleştirilmektedir (Anonim, 2017). Ancak üretilen pamuk ülke ihtiyacına cevap verememekte ve artan tüketim ihtiyacı ithalat yolu ile karşılanmaktadır.

Artan tüketimi karşılamamanın ve lif ithalatını önlemenin tek yolu, pamukta verimliliği arttırmak, verim kaybına yol açan stres koşullarını önlemek, bunu yaparken de doğaya ve çevreye daha duyarlı olabilmektir. Bu amaçla toprak düzenleyicisi olarak bilinen humik asit uygulamaları birçok üründe gittikçe artan bir önem kazanmış ve tarım alanlarında kullanılmaya başlanmıştır.

Humik asidin toprağın yapısını düzelterek, kil mineralleriyle birleşip toprağı tanecikli bir yapıya getirdiği, toprağın hava ve su geçirgenliğini artırdığı, toprağın su kapasitesini arttırdığı, işlenme özelliğini yükselttiği ve topraklanmayı önlediği bildirilmektedir (Soyergin, 2003; Kaptan ve Aydın, 2012). Ayrıca verimsiz olan killi toprakların parçalanmasını sağladığı, toprağı verimli hale getirdiği, sıkışan toprağı engelleyerek, toprağın kabarık olmasına ve hava almasına yardımcı olduğu bildirilmektedir (Zhang ve ark., 2017). Toprağın havalanma özelliğini arttırdığından, köklerin daha iyi havalanmasını sağladığı, kök gelişimini hızlandırdığı, kök sayısını, yan kök sayısını ve kök tüylerini arttırdığı, böylece su ve besin maddelerinin alınımını kolaylaştırdığı, ayrıca humik asitlerin kendi ağırlığının yaklaşık 20 katı kadar su tutabilme özelliğinden dolayı toprağın su tutma özelliğini arttırdığı belirtilmektedir. Topraktaki su miktarını dengelediği, bitkinin kuraklığa karşı direncini arttırdığı, kurak

bölgelerde verimi yükselttiği, su tasarrufu sağladığı bildirilmiştir (Xue ve ark., 1994; Canellas ve Olivares, 2014; Yazdani ve ark., 2014; Prado ve ark., 2016; Beheshti ve Tadayyon 2018).

Humik asitlerin, bazik ve asidik özellikleri olan toprakları nötralize ettiği, fazla miktardaki kireç ve tuzluluk oranını giderdiği ve pH dengesini ayarladığı, suda çözünen inorganik gübreleri köklerde tuttuğu ve ihtiyaç oldukça serbest bıraktığı bildirilmiştir (Haroon ve ark., 2010; Çelik ve ark., 2012; Ahmed ve ark., 2013; Bakry ve ark., 2014; Ali ve Mindari 2016; Rady ve ark., 2016). Ayrıca kök çevresinde olan besinlerin yıkanarak uzaklaşmalarına engel olduğu, fazla gübreyi toprağa yavaş verdiğinden, devamlı verimli olan toprak yapısını sağladığı, fazla gübreleme nedeniyle oluşacak zararları engellediği belirtilmektedir. Topraktaki iyon değişim kapasitesini yüksek seviyeye çıkardığı, toprak parçacıklarını tuttuğu, bitkinin alamadığı besin maddelerini serbest hale getirerek, bitki tarafından kullanılmasını sağladığı bildirilmiştir (Ameri ve Tehranifar, 2012; Calvo ve ark., 2014). Kimyasal olarak aktif oldukları ve toprakta olan mineralleri, metalleri, organikleri çözünebilir ya da çözünebilir kompleksler olarak oluşturma özelliğine sahip oldukları belirtilmekte; Bu şekilde bitkilere gereken besinleri hazır beklettiği, toprakta olan azotu arttırdığı, demir eksikliğinin giderilmesini sağladığı bildirilmektedir. Alkali ortamda toprakta bulunan metal oksitlerin iyonlarını kullanarak, organik metal kompleksler meydana getirmekte, toprakta kireç içindeki karbondioksiti serbest hale getirerek ve bunun da fotosentezde kullanılmasını sağlamaktadır.

Toprakta bulunan iz elementleri, potasyum, fosfor, azot, demir ve çinko gibi besinlerin bitkiler tarafından yüksek düzeyde emilimini sağladığı, bitki gelişiminde gerekli olan mineraller bakımından zengin olduğu, toprağın zehirli, kirletici ve zararlı maddelerden

temizlenmesine yardımcı olduğu bildirilmiştir. Şivka (1988), % 5 lik humik asidin pamukta kuru madde miktarı ve topraktan kaldırılan N, P ve K miktarını önemli oranda arttırdığını, Kaptan ve Aydın., (2012), pamukta humik asit uygulandığında bitkilerin K, Fe, Mn, Cu ve B konsantrasyonlarının yükseldiğini, N, P, Ca, Mg ve Zn içeriklerinin azaldığını, Eryiğit, (2006), arpada yaptığı çalışmada toprakta azot ve bitkinin azot ve potasyum içeriği değerinin arttığını, Erdal ve ark., (2000), mısır bitkisinde humik asidin bitkide P konsantrasyonunu ve toprakta yararışlı P konsantrasyonunu arttırdığını bildirmişlerdir.

Humik asidin diamonyum fosfat ve kimyasal gübrelerden daha iyi performans gösterdiği, bitkide kurağa ve soğuğa toleransı arttırdığı, hastalıklara dayanıklılığı arttırdığı, bitkide erken yaşlanmayı önlediği, verimi arttırdığı, ayrıca besin maddelerinin alınımını arttırdığı bildirilmektedir (Xue ve ark., 1994; Khaled ve Fawy, 2011). Yapılan çalışmalarda humik asidin hormon seviyesini düzenleyen, bitki gelişimini ve strese dayanımını arttıran büyüme

regülatörü olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Piccolo ve ark., 1992). Humik asidin farklı uygulama yöntemlerinin uygulanarak topraktaki bitki besin maddesi içeriğine etkisinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Bu çalışma pamukta farklı humik asit uygulama yöntemlerinin topraktaki bitki besin maddesi içeriğine etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE YÖNTEM

Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri bölümü deneme alanında 2016 yılında yürütülen bu çalışmada materyal olarak Stoneville 468 pamuk çeşidi ve TKİ- Hümas humik asidi kullanılmıştır. TKİ Hümas içeriğinde, toplam organik madde % 5, toplam humik + fulvik asit % 12, Suda çözünür potasyum oksit % 3, pH: 11-13'tür. Deneme tesadüf blokları deneme desenine göre 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüş ve denemede 7 farklı humik asit uygulaması yer almıştır.

Uygulamalar

1. Kontrol (Humik asit uygulaması yok)
2. Toprağa Uygulama
3. Tohuma Uygulama
4. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Öncesi Dönemde)
5. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Döneminde)
6. Toprağa + Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Öncesi Dönemde)
7. Tohuma + Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Döneminde)

Uygulama Şekli ve Yöntemi

1. Uygulama (Humik asit uygulaması yapılmamıştır)

2. Uygulama (8 L da⁻¹ humik asit toprak yüzeyine 6 Mayıs 2016 tarihinde uygulanmış ve tırmıkla toprağa karıştırılmıştır)

3. Uygulama (6 Mayıs 2016 tarihinde tohuma uygulama yapılmış, 1 kg tohuma 200 cc humik asit uygulanmıştır)

4. Uygulama (Yaprğa çiçeklenme öncesi dönemde 20.07.2016 tarihinde 8 L da⁻¹ dozunda uygulama yapılmıştır)

5. Uygulama (Yaprğa çiçeklenme döneminde (02.08.2016 tarihinde) 8 L da⁻¹ dozunda uygulama yapılmıştır)

6. Uygulama (Toprağa (8 L da⁻¹) + Yaprğa Çiçeklenme Öncesi Döneminde (8L da⁻¹) olmak üzere iki kez humik asit uygulaması yapılmıştır.

7. Uygulama (Tohuma (1 kg tohuma 200 cc) + Yaprğa Çiçeklenme Döneminde (8 L da⁻¹) humik asit uygulanmıştır).

Denemenin yürütüldüğü alan sonbaharda pullukla derin ilkbaharda ise kültivatörle yüzlek olarak işlenmiş ve ekim öncesi 3 kez tapan çekilerek deneme alanı ekime hazır hale getirilmiştir. Denemede ekim işlemleri 6 Mayıs 2016 tarihinde deneme mibzeri ile yapılmıştır, ekimde her parsel 12 m uzunluğunda 4 sıradan oluşturulmuştur. Her bir parsel genişliği 2.8 m olup, bloklar arasında 2 m boşluk bırakılmıştır. Sıra arası mesafe ekim esnasında 70 cm sabit tutulmuş, sıra üzeri mesafe ise 15-20 cm olacak şekilde seyreltme yapılarak oluşturulmuştur. Deneme alanından toprak örnekleri alınarak toprak analizleri yapılmış ve bitkinin ihtiyaç duyduğu gübre miktarı belirlenmiştir (Çizelge 1). Ekim esnasında ihtiyaç duyulan azotun yarısı ile fosforun tamamı (8 kg/da N, 8 kg/da P₂O₅) 20-20-0 kompoze gübre formunda mibzerle banda uygulanmış, geriye kalan azotun ikinci yarısı ise (6 kg/da N) ilk sulama öncesinde (ekimden yaklaşık 45 gün sonra) amonyum nitrat (% 33) formunda uygulanmıştır. Ayrıca humik asidin farklı uygulamaları deneme parsellerine uygulanmıştır. Yapraftan humik asit uygulamaları motorlu sırt pülverizatörü yardımı ile yapılmıştır. Denemede tüm bakım işlemleri zamanında yapılmıştır, bitkiler 10-15 cm boya yükseldiğinde seyreltme

yapılmış, deneme süresince 3 kez el çapası, 2 kez makine çapası yapılmıştır. Bitki gelişim dönemi boyunca yabancı ot kontrolü ve zararlı kontrolü yapılmış, gerek duyulmadığı için ilaçlı mücadele uygulanmamıştır. Deneme damla sulama sistemi ile sulanmıştır. Sulamalarda bitkinin su ihtiyacı göz önünde bulundurulmuştur. Sulamaya çiçeklenme öncesi dönemde başlanmış ve % 10 koza açma döneminde son verilmiştir. İlk el hasat 11.10.2016 tarihinde, ikinci el hasat ise 25.10.2016 tarihinde yapılarak hasat işlemleri iki defada tamamlanmış, daha sonra toplam verime dönüştürülmüştür. Hasattan sonra her parselden alınan toprak örneklerinin Siirt Üniversitesi Merkez laboratuvarında bitki besin maddeleri bakımından toplam N ile alınabilir P, K, Ca, Na, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu analizleri yapılmıştır. Çalışmada elde edilen veriler JMP 5.01. istatistik paket program yardımı ile değerlendirilmiş, ortalamaların karşılaştırılmasında ise LSD_(0.05) testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de, uygulamadan sonra toprakların besin elementleri kapsamı Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Tekstür sınıfı	Kil	
pH	7.980	Hafif alkali
EC (mS/cm)	0.363	Tuzsuz
Kireç (% CaCO ₃)	13.020	Kireçli
Org.madde (%)	1.310	Düşük
Toplam N (%)	0.082	Düşük
Alınabilir P (ppm)	7.470	Az
Alınabilir K (me/100g)	0.980	Fazla
Alınabilir Fe (ppm)	5.700	Yeterli
Alınabilir Cu (ppm)	2.630	Yeterli
Alınabilir Zn (ppm)	0.230	Az
Alınabilir Mn (ppm)	6.040	Az

Çizelge 2. Toprakta toplam N ile alınabilir P, K, Ca ve Na içeriğine ilişkin değerler

Uygulama	N (ppm)	P (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)
1. Kontrol	1.59	5.29 ab	279.27 ab	6562.02 ab	730.40 b
2. Toprağa Uygulama	1.53	5.09 ab	141.49 d	3930.75 d	417.67 d
3. Tohuma Uygulama	1.37	3.67 c	302.93 a	7250.53 a	836.06 a
4. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Öncesi)	1.60	5.42 a	268.08 b	7243.24 a	847.75 a
5. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme)	1.71	4.88 ab	253.94 bc	6282.68 bc	722.69 bc
6. Toprağa + Yaprğa (Çiçeklenme Öncesi)	1.25	4.14 bc	233.51 c	5568.98 c	641.33 c
7. Tohuma + Yaprğa (Çiçeklenme)	1.26	3.53 c	254.02 bc	5632.44 c	683.75 bc
Ortalama	1.47	4.58	247.61	6067.23	697.09
CV (%)	16.35	17.03	9.01	9.89	8.09
LSD (0.05)	Ö.D	1.15**	33.13**	891.61**	83.76**

**; % 1 seviyesinde, *; % 5 seviyesinde önemlidir

Çizelge 2'den, toprakta toplam azot (N) içeriği bakımından uygulamalar arasında önemli bir istatistiki farklılığın elde edilemediği izlenebilmektedir. Uygulamalara bağlı olarak toprakta toplam N içeriği değerlerinin, 1.25 ile 1.71 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 1.47 ppm olduğu belirlenmiştir. Toprakta toplam N içeriği bakımından en düşük değer 6. uygulama olan toprağa + yaprğa (çiçeklenme öncesi) dönemde uygulanan humik asit uygulamasından elde edildiği (1.25 ppm), en yüksek değer ise 5. uygulama olan yaprğa çiçeklenme döneminde uygulanan humik asit uygulamasından elde edildiği (1.71 ppm) görülmektedir. Sıvı humik asit uygulamasının 1 yıllık deneme ile toprak verimliliğinde artış sağlayamayacağı Wang ve ark., (2012) tarafından bildirilmekte ve bu özellik bakımından araştırma sonucumuzu destekler niteliktedir.

Toprakta P içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu Çizelge 2'de görülmektedir. Humik asit uygulamalarına bağlı olarak toprakta P içeriği değerlerinin 3.53 ile 5.42 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 4.58 ppm olduğu izlenebilmektedir. Tohuma + çiçeklenme döneminde yaprğa uygulanan humik asit (7. uygulama) ile toprakta en düşük P içeriği değerinin (3.53 ppm) elde edildiği, çiçeklenme

öncesi dönemde yaprğa humik asit uygulamasının ise en yüksek değeri gösterdiği (5.42 ppm) görülmektedir. Humik asidin toprakta yarayışlı fosfor konsantrasyonunu arttırdığını bildiren (Erdal ve ark, 2000), toprakta alınabilir fosforu arttırdığını bildiren (Eryiğit, 2006) ile humik asidin toprakta fosfor içeriğinde artışa yol açtığını bildiren (Şivka, 1988; Mahmoud ve ark., 2011) 'in araştırma sonuçları bulgularımızı destekler niteliktedir. Ayçiçeğinde yapılan bir çalışmada ise farklı organik gübrelerin toprakta alınabilir fosfor içeriği bakımından kontrole göre sağladığı artışın istatistiki önem düzeyinde bir farklılığa yol açmadığı belirtilmektedir (Tamer ve ark., 2016).

Çizelge 2'den, uygulamalara bağlı olarak toprakta potasyum (K) içeriğine ilişkin ortalama değerlerin, 141.49 ile 302.93 ppm arasında değiştiği; denemenin genel ortalamasının 247.61 ppm olduğu, toprağa uygulanan humik asit ile en düşük K içeriği değerinin (141.49) elde edildiği, tohuma humik asit uygulaması ile en yüksek K değerinin elde edildiği (302.93 ppm) izlenebilmektedir. Çalışmada kontrole göre önemli düzeyde artan potasyum ile ilgili bulgularımız (Şivka, 1988; Xue ve ark., 1994; Eryiğit, 2006; Mahmoud ve ark., 2011; Çelik ve ark., 2012; Kaptan ve Aydın, 2012; Wang ve ark., 2012; MingFang ve ark., 2013; Tamer ve ark., 2016) ile paralellik göstermektedir.

Uygulamalara bağlı olarak toprakta kalsiyum (Ca) içeriğine ilişkin ortalama değerlerin 3930.75 ile 7250.53 ppm arasında değiştiği; uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu ve denemenin genel ortalamasının 6067.23 ppm olduğu Çizelge 2’den izlenebilmektedir. Toprağa uygulanan humik asit ile toprakta en düşük Ca içeriği değerinin (3930.75 ppm) elde edildiği, en yüksek değer ise tohumla humik asit uygulaması (7250.53 ppm) ile çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa uygulanan humik asit uygulamasından (7243.24 ppm) elde edildiği ve bu iki uygulamanın aynı istatistiki grupta yer aldığı Çizelge 2’de görülmektedir. Elde edilen bulgular (Şivka, 1988 ve Çelik ve ark., 2012) ile paralellik göstermektedir.

Topraktaki sodyum (Na) içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu Çizelge 2’de

görülmektedir. Topraktaki Na içeriği değerlerinin uygulamalara bağlı olarak 417.67 ile 847.75 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 697.09 ppm olduğu belirlenmiştir. Çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa humik asit uygulaması ile toprakta en yüksek sodyum içeriği değerinin (847.75 ppm) elde edildiği ve bu uygulamayı tohumla uygulamanın izlediği (836.06 ppm), her iki uygulamanın da aynı istatistiki grupta yer aldığı belirlenmiştir. Toprağa uygulanan humik asit uygulaması ile en düşük sodyum içeriği değerinin (417.67 ppm) elde edildiği görülmektedir (Çizelge 2). Humik asidin topraktaki mineral maddelerin alınımını arttırdığını belirten (MingFang ve ark., 2013) ile humik asit ve fulvik asidin hormon benzeri aktivitelere yol açarak besin maddeleri alınımına katkı sağladığını bildiren (Yazdani ve ark., 2014) ile bulgularımız benzerlik göstermektedir.

Çizelge 3. Toprakta alınabilir Mg, Fe, Zn, Mn ve Cu içeriği değerleri

Uygulama	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)
1. Kontrol	675.75 bc	16.52 b	1.06 b	21.02 c	2.65 c
2. Toprağa Uygulama	416.47 d	12.25 b	1.19 ab	15.00 c	1.96 d
3. Tohumla Uygulama	835.90 a	34.29 a	1.11 b	43.59 a	3.99 a
4. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme Öncesi)	733.86 ab	13.64 b	0.66 b	30.34 b	3.41 b
5. Yaprğa Uygulama (Çiçeklenme)	661.24 bc	19.31 b	2.02 a	6.64 d	2.80 c
6. Toprağa + Yaprğa (Çiçeklenme Öncesi)	586.97 c	12.18 b	0.57 b	19.36 c	2.75 c
7. Tohumla + Yaprğa (Çiçeklenme)	627.64 c	15.91 b	1.13 b	17.97 c	2.96 bc
Ortalama	648.26	17.72	1.11	21.98	2.93
CV (%)	10.96	32.17	51.53	20.92	11.94
LSD (0.05)	105.56**	8.46**	0.85*	6.82**	0.52**

** ; % 1 seviyesinde, * ; % 5 seviyesinde önemlidir

Toprakta magnezyum (Mg) içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu Çizelge 3’de görülmektedir. Toprakta Mg içeriği değerlerinin uygulamalara bağlı olarak 416.47 ile 835.90 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 648.26 ppm olduğu belirlenmiştir. Toprağa uygulanan humik asit ile toprakta en düşük Mg içeriği değerinin (416.47

ppm) elde edildiği görülürken, 3. uygulama olan tohumla uygulama ile en yüksek değer (835.90 ppm) elde edildiği ve bu uygulamayı çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa yapılan uygulamanın takip ettiği (733.86 ppm) görülmektedir. MingFang ve ark., (2013) humik asidin topraktaki mineral maddelerin alınımını arttırdığını bildiren bulguları çalışma sonuçlarımızla uyumlu bulunmuştur.

Toprakta demir (Fe) içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu görülmektedir (Çizelge 3). Uygulamalara bağlı olarak toprakta Fe içeriği değerlerinin 12.18 ile 34.29 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 17.72 ppm olduğu belirlenmiştir. Toprağa + çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa humik asit uygulamasının toprakta Fe içeriği bakımından en düşük değeri (12.18 ppm) verdiği, tohuma uygulanan humik asit ile en yüksek Fe içeriği değerinin elde edildiği (34.29 ppm) izlenebilmektedir. Benzer bulgular (MingFang ve ark., 2013; Uluyol, 2014; Prado ve ark., 2016) tarafından da bildirilmiştir.

Çizelge 3'de, uygulamalara bağlı olarak toprakta çinko (Zn) içeriğine ilişkin ortalama değerlerin, 0.57 ile 2.02 ppm arasında değiştiği ve uygulamalar arasındaki farklılıkların %5 düzeyinde önemli olduğu görülmektedir. Toprağa + çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa uygulanan humik asit ile toprakta Zn içeriği bakımından en düşük değerin (0.57 ppm) elde edildiği, çiçeklenme döneminde yaprağa uygulanan humik asit ile toprakta en yüksek Zn içeriği değerinin elde edildiği (2.02 ppm) görülmektedir. Benzer bulgular (Çelik ve ark., 2012; MingFang ve ark., 2013) tarafından da bildirilmiştir.

Toprakta Mangan (Mn) içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu görülmektedir (Çizelge 3). Uygulamalara bağlı olarak toprakta Mn içeriğine ilişkin ortalama değerlerin, 6.64 ile 43.59 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 21.98 ppm olduğu bulunmuştur. Çiçeklenme döneminde yaprağa uygulanan humik asit (5. Uygulama) ile toprakta en düşük Mn içeriği değerinin (6.64 ppm) elde edildiği, tohuma uygulanan humik asit (3. Uygulama) ile toprakta en yüksek Mn içeriği değerinin elde edildiği (43.59 ppm) ve bu uygulamayı çiçeklenme öncesi dönemde yaprağa humik asit uygulamasının (4. Uygulama) izlediği (30.34

ppm) görülmektedir. Kontrol ile kıyaslandığında tohuma humik asit uygulaması ile toprakta önemli oranda Mn içeriği değerinin arttığı yönünde elde edilen bulgular (Büyükkeskin ve ark., 2015) ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 3'den, toprakta bakır (Cu) içeriği bakımından uygulamalar arasında %1 önem düzeyinde istatistiki farklılıkların bulunduğu izlenebilmektedir. Uygulamalara bağlı olarak toprakta Cu içeriğine ilişkin ortalama değerlerin, 1.96 ile 3.99 ppm arasında değiştiği ve denemenin genel ortalamasının 2.93 ppm olduğu belirlenmiştir. Toprağa uygulanan humik asit ile toprakta Cu içeriği bakımından en düşük değerin (1.96 ppm) elde edildiği, tohuma uygulanan humik asit ile toprakta bakır içeriği bakımından en yüksek değerin elde edildiği (3.99 ppm) görülmektedir.

SONUÇ

Pamukta humik asidin farklı uygulama yöntemlerinin kıyaslandığı ve topraktaki besin elementlerine etkisinin incelendiği bu çalışmada humik asit uygulaması ile toprakta P, K, Ca, Na, Mg, Fe, Zn, Mn ve Cu içeriği bakımından uygulamalar arasında önemli farklılıkların bulunduğu belirlenmiştir. Çiçeklenme öncesi dönemde yeşil aksama humik asit uygulaması ile toprakta P ve Na içeriği değerlerinin arttığı, tohuma humik asit uygulaması ile toprakta K, Ca, Mg, Fe, Mn ve Cu içeriği değerlerinin arttığı, çiçeklenme döneminde yaprağa humik asit uygulaması ile toprakta Zn içeriği değerinin arttığı, humik asidin farklı uygulama yöntemlerinin topraktaki azot içeriği değerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Çiçeklenme öncesi dönemde yeşil aksama veya tohuma humik asit uygulamalarının toprağın besin maddesi içeriğinde artışa yol açtığı ve bu uygulamaların kontrol ve diğer uygulamalara göre önerilebileceği sonucuna varılmıştır. Kesin bir öneride bulunmak için çalışmanın daha uzun yıllar yürütülmesi gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon birimi tarafından **2015-SİÜFEB-44 nolu proje** ile desteklenen bu araştırma yüksek lisans tez çalışmasının bir kısmını içermektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed AHH, Darwish E, Hamoda SAF, Alobaidy MG, 2013. Effect of Putrescine and Humic Acid on Growth, Yield and Chemical Composition of Cotton Plants Grown under Saline Soil Conditions. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 13 (4): 479-497.
- Ali M, Mindari W, 2016. Effect of Humic Acid on Soil Chemical and Physical Characteristics of Embankment. *MATEC Web of Conferences*. 58, 1-6.
- Ameri A, Tehranifar A, 2012. Effect of Humic Acid on Nutrient Uptake and Physiological Characteristic *Fragaria ananassa* var: *Camarosa*. *J. Biol. Environ. Sci.* 6 (16), 77-79.
- Anonim, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri (Erişim Tarihi: 05.03.2018)
- Bakry BA, Taha MH, Abdelgawad ZA, Abdallah MMS, 2014. The Role of Humic Acid and Proline on Growth, Chemical Constituents and Yield Quantity and Quality of Three Flax Cultivars Grown under Saline Soil Conditions. *Agricultural Sciences*. 5: 1566-1575.
- Beheshti MS, Tadayyon A, 2018. Effects of Drought Stress and Humic Acid on Some Physiological Parameters of Lima Bean (*Phaseolus Lunatus* L.). *Journal of Plant Proc. and Function*. 6 (19),1-14.
- Büyükkeskin T, Akıncı Ş, Eroğlu A, 2015. Effects of Humic Acid on Root Development and Nutrient Uptake of *Vicia faba* L. (Broad Bean) Seedlings Grown under Aluminum Toxicity. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 46:277-292.
- Calvo P, Nelson L, Kloepper JW, 2014. Agricultural uses of biostimulants. *Plant and Soil*. 383: 3-41.
- Canellas LP, Olivares FL, 2014. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 1:3
- Çelik H, Aşık BB, Turan MA, Katkat AV, 2012. Yaprakdan Uygulanan Humik Asidin Kireçli ve Tuzlu Toprak Koşullarında Mısır Bitkisinin Gelişimi ve Kimi Besin Elementleri Alımı Üzerine Etkisi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*. 549-561.
- Erdal İ, Bozkurt MA, Çimrin KM, Karaca S, Sağlam M, 2000. Kireçli Bir Toprakta Yetiştirilen Mısır Bitkisi (*Zea mays* L.) Gelişimi ve Fosfor Alımı Üzerine Humik Asit ve Fosfor Uygulamasının Etkisi. *Turk J Agric*. 663-668.
- Eryiğit N, 2006. İki Farklı Linyit Kömüründen Elde Edilen Katı Humik Asidin Bazı Toprak Özellikleri Ve Arpa (*Hordeum Vulgare* L.) Tarafından Fosforun Alımı Üzerindeki Etkisi, GOÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tokat.
- Haroon R, Khattak A, Muhammad D, 2010. Seed Cotton Yield and Nutrient Concentrations as Influenced by Lignitic Coal Derived Humic Acid in Salt-Affected Soils. *Sarhad J. Agric*. 26 (1), 43-49.
- Kaptan MA, Aydın M, 2012. Humik Asidin Pamuk (*Gossypium hirsutum* L.) Gelişimi ve Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*: 291-299.
- Khaled H, Fawy HA, 2011. Effect of Different Levels of Humic Acids on the Nutrient Content, Plant Growth, and Soil Properties under Conditions of Salinity. *Soil & Water Res*. 6 (1): 21-29.
- Mahmoud MM, Hassanein AHA, Mansour SF, Khalefa AM, 2011. Effect of Soil and Foliar Application of Humic Acid on Growth and Productivity of Soybean Plants Grown on a Calcereous Soil Under Different Levels of Mineral Fertilizers. *J. Soil Sci. and Agric. Eng., Mansoura Univ*. 2 (8): 881- 890.

- MingFang H, ChangYan T, Ping W, Zhen Y, LinXia W, 2013. Effects of black liquor humic acid liquid fertilizer on cotton growth and physicochemical properties of soil. Journal of Northwest A&F University, Natural Science Edition. 41 (12): 195-199.
- Piccolo A, Nardi S, Concheri G, 1992. Structural characteristics of humic substances as regulated to nitrate uptake and growth regulation in plant systems. Soil Biology and Biochemistry. 24: 373-380.
- Prado MRV, Weber OLS, Moraes MF, Santos CLR, Tunes MS, Ramos FT, 2016. Humic Substances on Soybeans Grown Under Water Stress. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 17 (21): 2405-2413.
- Rady MM, Abd El-Mageed TA, Abdurrahman HA, Mahdi AH, 2016. Humic Acid Application Improves Field Performance of Cotton (*Gossypium barbadense* L.) Under Saline Conditions. The Journal of Animal & Plant Sciences. 26 (2): 487-493.
- Şivka Y, 1988. Humik Asit (Herbex)'in Pamuğun N-P Gübrelemesine Etkisi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Soyergin S, 2003. Organik Tarımda Toprak Verimliliğinin Korunması, Gübreler ve Organik Toprak İyileştiricileri. [http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/068/Org_%20Tar_%20Top_%20Veriml_%20Kor_ve%20G%C3%BCbreler%20Do%C3%A7_%20Dr_Serap%20S\(2\).pdf](http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/068/Org_%20Tar_%20Top_%20Veriml_%20Kor_ve%20G%C3%BCbreler%20Do%C3%A7_%20Dr_Serap%20S(2).pdf).
- Tamer N, Başalma D, Türkmen C, Namlı A, 2016. Organik toprak düzenleyicilerin toprak parametreleri ve ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisinin verim ve verim öğeleri üzerine etkileri. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi. 4 (1), 11-21.
- Uluyol M, 2014. Physalis'te Fosfor ve Hümik Asit Uygulamalarının Verim Ve Verim Unsurlarına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Xue SC, Liu DC, Tong DY, Han JM, Li YR, 1994. Studies on the Effects and Mechanism of Humic Acid (HA) Compound Fertilizer. Journal of Hebei Agricultural University. 17 (1): 24-27.
- Wang P, Chang-yan T, Zhang X, Mo H, 2012. Effect of different humic acid liquid fertilizer on cotton growth and soil fertility. Agricultural Research in the Arid Areas.
- Yazdani B, Nıkbakht A, Etemadi N, 2014. Physiological Effects of Different Combinations of Humic and Fulvic Acid on Gerbera Communications in Soil Science and Plant Analysis. 45:1357-1368.
- Zhang J, Wang J, An T, Wei D, Chi F, Zhou B, 2017. Effects of long-term fertilization on soil humic acid composition and structure in Black Soil. PLoS One. 12 (11), e0186918.

Türkiye’de Tohumculuk Sektörünün Mevcut Durumu, Sorunlar ve Öneriler

Baran ARAS^{1*}

ÖZET: Dünya nüfusunun 7.5 milyarı geçerek günbegün artmasından dolayı, hem insan hem hayvan beslenmesinde kullanılan bitkisel ürünlerin üretimi daha çok önem kazanmaktadır. Bitkisel üretimin temelini de tohumluk oluşturmaktadır. Tarımsal üretimde yüksek nitelikte tohumluk kullanımı ile %20 ile %100’ü aşan oranlarda verim artışı sağlanabilmektedir. Ülkemiz tohumculuğu açısından, bazıları yapısal olan çeşitli sorunlar mevcut olmakla birlikte bunlar çözülebilecek sorunlardır. Tarımsal girdi fiyatlarının yüksekliği, destekleme uygulamalarındaki eksiklikler, tohumculuk alanındaki teknoloji kullanımının istenilen düzeyde olmaması, denetim eksikliği ve paydaşlar arası işbirliğinin yetersizliği bunların başında gelmektedir. Tüm bunlara rağmen Türkiye tohum sektörü gün geçtikçe gelişmekte ve paralelinde de sertifikalı tohumluk üretim miktarımız yıldan yıla artmaktadır. 2019 yılı başı itibarı ile yetkili özel tohumcu kuruluş sayısı 600’ün üzerindedir. 2007 yılı toplam sertifikalı tohum üretimimiz 325 bin ton ve ihracat değerimiz 50 milyon dolar iken 2017 yılında bu rakamlar 1 milyon tonun ve 136 milyon doların üzerinde gerçekleşmiştir. Orta vadede, tohum üretiminin 1.5-2 milyon ton ve ihracat değerinin de 500 milyon dolara ulaşması hedeflenmektedir. Sertifikalı tohum üretimi ve tüketiminin artırılması için özellikle, üretimde kullanılan girdiler için üreticilere yapılan desteklemeler artırılmalı, ürün alım fiyatları için kalite kriterleri belirlenmeli ve tohumculuk alanındaki yayım ve işbirliği faaliyetleri artırılmalıdır. Bu çalışmada ülkemizde ve dünyada tohumculuğun durumu, sertifikalı tohum üretiminde görülen bazı sorunlar ve çözüm önerileri ele alınmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tohum, sertifikalı tohumluk, Türk tohum sektörü.

Current Situation of the Seed Sector in Turkey, the Problems and Suggestions

ABSTRACT: Since the world population increases day by day, by exceeding 7.5 billion, the production of plant products used in both human and livestock nutrition has more importance. Seed constitutes the basis of the plant production also. The yield increase can be provided with the use of high qualification seed in agricultural production by 20% to more than 100%. In terms of the seed industry of our country, there are various problems which can be solved, and some of them are structural. The high level of agricultural input prices, lack of in subvention practices, lack of use of technology in the seed industry, lack of supervision and lack of cooperation between stakeholders are the main problems. In spite of all these problems, Turkish seed sector is developing day by day and in parallel with that our certified seed production is increasing year by year. As of the beginning of 2019, the number of private maintainers is over 600. While our total certified seed production in 2007 was 325 thousand tonnes and our export value was 50 million dollars, in 2017 these numbers were over 1 million tonnes and over 136 million dollars. In the medium term, it is targeted that the seed production will reach 1.5-2 million tonnes and the export value will reach 500 million dollars. In order to increase certified seed production and consumption, in particular, the following should be done: The supports to producers should be increased for the inputs used in the production, quality criteria should be determined for purchase prices, and extension services and cooperation activities in the seed sector should be increased. The situation of the seed industry in the country and the world and some problems which are seen in certified seed production and the solution suggestions are tried to be handled, in this study.

Keywords: Seed, certified seed, Turkish seed sector

¹ Baran ARAS (Orcid ID: 0000-0002-3319-6826), Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Yenimahalle, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Baran ARAS, e-mail: baran.aras@tarimorman.gov.tr

Geliş tarihi / Received: 24.02.2019
Kabul tarihi / Accepted: 22.04.2019

GİRİŞ

Küresel iklim değişikliğinin etkilerinin iyiden iyiye hissedilmeye başlandığı ve kaliteli gıda üretiminin daha bir önem kazandığı günümüzde, tarım sektörünün ve bu sektörün içinde de ekonomik ve stratejik bir faaliyet alanı olan tohumculuğun önemi daha çok anlaşılmaktadır. Bilindiği üzere, tohum: “Bitkilerde döllenme sonucu oluşan embriyo, embriyo yedek besin maddesi ve tohum kabuğunu taşıyan generatif üreme organı” olarak, tohumluk ise: “Yeni bir bitki oluşturma potansiyeline sahip her türlü canlı materyal” olarak tanımlanmaktadır (Avcı Birsin, 2018). Sertifikalı tohum üretimi, bitkisel üretimin temelini oluşturmaktadır (Bektaş ve ark., 2014). Çünkü bitkisel üretimin başlangıcı olan tohum, tarımsal üretimde önemli girdilerden biridir ve verimliliğe katkısı önemli boyutlardadır. Kaliteli tohum kullanılmasıyla, tarımsal üretimde %20 ile %100’ü aşan oranlarda verim artışı sağlanabilmektedir (Kün ve ark., 1995; Bektaş ve ark., 2014; Kara ve ark., 2014). Özalp ve ark. (2014)’nın Şehirli (2002)’den bildirdiğine göre: Yetiştiricilikte kullanılan diğer tüm üretim girdileri sadece tohumluğun üretim potansiyelini gerçekleştirmeye yardımcı olmaktadır. Üstün özellikleri olan genotiplerin üretimde kullanılması ile hem doğrudan verim artışının sağlandığı hem de diğer girdilerin etkinliğinin arttığı belirtilmektedir (Kara ve ark., 2014). Sertifikalı tohumluk üretiminin sorunları tohumculuk sektörünün sorunları anlamına gelmektedir. Bu nedenle sertifikalı tohumdan bahsederken, tohumculuk sektörünün ülkemiz ve dünyadaki durumu hakkında bilgi vermekte ve sertifikalı tohum üretiminde görülen sorunları bu açıdan ele almakta fayda vardır.

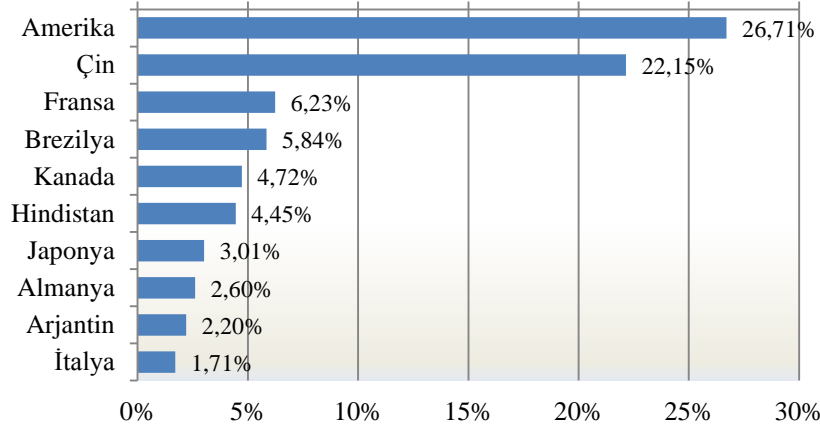
Dünya Tohumculuğu

Tarımsal faaliyetler için kullanılan tohumluk, asırlarca mahsulden ayrılarak elde edilmiştir. Tohumluğun ticari bir mal olarak

kullanımının, özellikle 19. yüzyıldan itibaren bazı AB (Avrupa Birliği) ülkeleri ve ABD (Amerika Birleşik Devletleri)’de nitelikli tohum üretimi ve kullanımı ile başladığı bildirilmektedir (TİGEM, 2017). 2017 yılı verilerine göre dünya ticari tohumluk pazarı 60 milyar doları (\$) geçmiştir (Açıkgöz, 2018). Şekil 1’de görüleceği üzere, 2012 yılı ISF (Uluslararası Tohum Federasyonu) verilerine göre ABD ve Çin, dünya tohum piyasası (yurtiçi pazarları açısından) içinde ilk iki sırada yer almakta olup bunları AB ülkeleri, Brezilya ve Kanada takip etmektedir. AB ülkelerinin toplam %20-21’lik dünya tohum piyasasındaki payları (TÜRKTÖB, 2017) itibariyle en başta Fransa gelmekle birlikte; Almanya, İtalya, İspanya ve Hollanda da sektörde önde gelen ülkelerdendir (TÜRKTÖB, 2018).

Dünya tohumluk ticaretinde ağırlıklı olarak tahıllar (mısır dâhil), yağlı tohumlar (soya dâhil), sebzeler, patates, şeker pancarı, çiçekler, yem ve çim bitkileri yer almaktadır. 2016 yılı ISF verilerine baktığımızda; tarla bitkilerine ait türlerde toplam dünya tohum ihracat miktarı yaklaşık 4.3 milyon ton ve parasal değeri de 7.1 milyar \$ civarında olup, ithalat miktarı ise 4.8 milyon ton ve parasal değeri 6.8 milyar dolardır. Tarla bitkilerine ait bu miktara sebze ve çiçek tohumlarını da eklediğimizde, toplam dünya tohum ihracatı ve ithalatı yaklaşık miktarları sırasıyla 4.4 ve 4.9 milyon ton ve parasal değerleri de 11.3 ve 10.9 milyar dolardır (Anonim, 2016a). Dünya tohum pazarında sebzelerin payı %20 civarında olup, önümüzdeki yıllarda sebze tohumu pazarının %8.7’lik ortalama bir artış göstereceği tahmin edilmektedir (TÜRKTED, 2019). Bazı ülkelerin dış ticaret bilgilerinin verildiği tablodan (Çizelge 1.) da görüleceği üzere, uluslararası tohumluk ticaretinin en önemli iki ayağı AB ülkeleri ve ABD’dir.

Türkiye'de Tohumculuk Sektörünün Mevcut Durumu, Sorunlar ve Öneriler



Şekil 1. Ülkelere göre 2012 yılı yurtiçi tohum pazarı değerinin dağılımı (Anonim, 2012)

Çizelge 1. *2016 yılı ülkeler bazında tohumluk ithalat/ihracat değerleri (Anonim, 2016a)

Ülke	Toplam İhracat Değerleri		Toplam İthalat Değerleri	
	Tohumluk Miktarı (ton)	Ticaret Değeri (milyon \$)	Tohumluk Miktarı (ton)	Ticaret Değeri (milyon \$)
Hollanda	136 419	1 829	559 043	836
Fransa	502 960	1 708	177 372	747
ABD	322 097	1 672	201 855	977
Almanya	137 122	739	224 900	702
Macaristan	283 201	446	67 521	247
İtalya	104 660	352	750 438	571
Danimarka	135 674	291	78 400	139
Kanada	196 869	286	60 243	275
Romanya	176 040	277	56 239	184
İspanya	89 949	250	303 629	540
Rusya	360	13	66 595	432
Meksika	91 658	165	34 914	462
Çin (Hong-Kong hariç)	33 256	197	9 685	318
Belçika	194 152	198	656 866	291
** Türkiye	21 124	81	26 071	167

* Tohumluk ticaret hacmi 1 milyon doların üzerinde olan ülkeler dikkate alınarak ve patates tohumluğu hariç tutularak verilen değerlerdir. Sebze bitkilerinde ise tüm sebze tohumları dâhildir.

** Ülkemizin tohumluk dış ticaret istatistikleri açısından; ülke içi ve ülke dışı istatistiksel veri kaynaklarında bazı farklılıklar bulunmaktadır.

Türk tohumculuğunun tarihi gelişimi

Ülkemizde bitkisel üretimi çeşitlendirme ve bu çeşitleri iç ve dış pazarlara sunma çalışmalarının Osmanlı'ya kadar dayandığı (Anonim, 2016b) bildirilmekle birlikte, Cumhuriyet ile birlikte ciddi bir kurumsallaşmanın başladığı ve izleyen dönemlerde oluşturulan mevzuat yapısı ve kamu yatırımları ile de devam ettiği bilinmektedir. İslah çalışmaları, 1925 yılından itibaren açılan (Anonim, 2019a) tohum ıslah istasyonları ile başlamış ve 1950'lere kadar serin iklim tahılları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. 1949 yılında 5433 Sayılı Kanun ile kurulan veya bu yasanın

çatısı altına alınan devlet çiftlikleri sayesinde ülkemizde çeşit geliştirme, tohumluk üretim ve dağıtım çalışmaları daha programlı bir şekilde yapılmaya başlanmıştır. 1953 yılında tahıl tohumluklarının kontrol ve sertifikasyonu için Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Yetiştirme ve İslahı Kürsüsü vazife almış ve çalışmalar 1959 yılına kadar sürdürülmüştür (Kara ve ark., 2014). 1959 yılında Tohumluk Kontrol ve Sertifikasyon Enstitüsü kurularak bu tarihten itibaren tohumluk sertifikasyonu ile ilgili hizmetler bu enstitü tarafından yürütülmüştür (Anonim, 2019b). 1961 yılında ise ilk özel tohumculuk şirketi kurulmuştur

(Anonim, 2019c). Ülkemiz, 1963 yılında çıkartılan 308 Sayılı Kanun ve ISTA (Uluslararası Tohum Test Birliği) üyeliği ile birlikte, 1968 yılından itibaren OECD (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Teşkilatı) tohum birimi üyelikleri sonucu, uluslararası manada sertifikasyon sistemine dâhil olmuştur. 1980'lere kadar kamunun yoğunlukta olduğu sektör, bu tarihten sonra bir dizi değişime uğrayarak özel sektörün de ağırlık kazandığı tohumculuk sistemine geçilmiştir. 1980 sonrasında tohum fiyatlarının ve tohumluk ithalatının serbest bırakılması (Anonim, 1984), 1985 yılında Tohumculuğun Teşviki Hakkında 85/10151 Sayılı Bakanlar Kurulu Kararı'nın çıkarılması, aynı yıl TÜRKTED'in (Türkiye Tohumculuk Endüstrisi Derneği) kurulması (Anonim, 2019d), 1986 yılında Tohumluk Kontrol ve Sertifikasyon Enstitüsü ile Bölge Çeşit Deneme Enstitülerinin birleştirilerek (Anonim, 2019b) akabinde Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü'nün kurulması, 1998 yılında FIS/ISF üyeliği, izleyen yıllarda diğer örgütlere üyelikler ve özel sektöre verilen destek ve araştırma izinleri ile sektör gelişimini sürdürmüştür (Çelik ve Nazlı, 2014; Anonim,

2016b; TİGEM, 2017; TÜRKTOB, 2017). Tüm bunlarla birlikte ayrıca belirtilmelidir ki; 2004'de çıkarılan 5042 Sayılı Kanun, 2006'da çıkarılan 5553 Sayılı Tohumculuk Kanunu, 2007 yılında 5601 Sayılı Kanun ile UPOV (Uluslararası Yeni Bitki Çeşitlerini Koruma Birliği) üyeliği ve bazı sebze tohumluklarında da OECD üyelikleri ile bu çerçevede çıkartılan alt mevzuatlarla birlikte üretim kapasitesi artmış ve örgütlü yapıların (Türkiye Tohumcular Birliği [TÜRKTOB] ve bağlı alt birlikler gibi) çalışmaları sonucu tohumculuk sektöründe hızlı bir gelişme yaşanmıştır.

Türk tohumculuğunun mevcut durumu

1980 yılından önce çiftçiler tarafından çoğunlukla mahsulden tohum kullanımı yoluna gidildiği (birkaç tür hariç) ve hibrit tohumun ise pek bilinmediği (Bektaş ve ark., 2014) bildirilmektedir. Genetik kaliteleri de çok iyi olmayan tohumlukların üretim ve dağıtımları çoğunlukla kamu kuruluşlarınca yapılmıştır. Daha evvel bahsi geçen gelişmeler ve devlet teşvikleri sonucunda, Türk tohumculuğunda bir kısım ilerlemeler kaydedilmiş ve bu da üretim ve ticarete yansımıştır.

Çizelge 2. Türkiye'nin bazı yıllara ait tohumluk dış ticaret verileri (Anonim, 2019e)

Grup/ Cinsler	İHRACAT MİKTAR VE DEĞERLERİ						İTHALAT MİKTAR VE DEĞERLERİ					
	2002		2007		2017		2002		2007		2017	
	Ton	1000 \$	Ton	1000 \$	Ton	1000 \$	Ton	1000 \$	Ton	1000 \$	Ton	1000 \$
Buğday	20		3 305	111	4 513	1 872	129	46	1 146	373	589	619
Arpa					224	80			500	247	317	239
Mısır	4 694	10 856	5 231	12 961	8 945	23 657	784	2 442	1 695	6 242	3 004	14 001
Çeltik											205	233
Pamuk	1 854	3 531	5 919	8 195	2 833	7 453	166	241	271	533	38	145
Ayçiçeği	1 416	2 526	4 958	19 034	19 385	76 308	177	2 190	266	3 024	752	12 032
Kanola			146	432			50		60	404	52	406
Soya fasulyesi			18	28	614	1 213	6	4	4	7	0.2	2.1
Yer fıstığı									35	69	0.02	10
Patates			100	67	4 751	1 395	14 147	6 826	17 606	17 141	16 255	10 857
Şeker Pancarı			28	654	124	876	86		175	7 356	409	8 445
Yem Bitkileri	1		57	134	740	992	403	426	6 868	12 372	9 028	13 474
Çim-Çayırotu	27	90	88	395	100	372	2 131	3 047	4 128	7 913	5 818	11 607
Sebze Bit.	100	317	1 485	7 875	333	19 602	1 148	40 070	1 620	74 900	972	108 730
Diğerleri					1 197	2 441					1 854	4 452
Toplam	8 112	17 320	21 335	49 886	43 759	136 261	19 227	55 292	34 374	130 581	39 293	185 252

Bakanlık (Tarım ve Orman Bakanlığı) verileri doğrultusunda, 2017 yılı değerlerini sadece on yıl evvelki değerlerle kıyaslayacak olursak tablodan (Çizelge 2) da görüleceği üzere: Türkiye’nin 2007 yılındaki yaklaşık toplam tohum ithalatı değeri 130 ve ihracatı 50 milyon \$ iken 2017 yılında bu değerler sırasıyla %42 ve %172 oranında ekstra artarak 185 ve 136 milyon dolara ulaşmıştır. 2017 yılı parasal tohum ihracat değerinin en önemli kalemlerini ise %56 ile ayçiçeği (19 385 ton), %17 ile mısır (8 945

ton) ve %14 ile sebze türleri (333 ton) tohumları oluştururken, ithalat değerinin en önemli kalemini ise %59 ile sebze türleri tohumları (972 ton) oluşturmuştur. 2017 yılında, ihracatın ithalatı karşılama oranı %73,5 olarak gerçekleşmiştir. (Anonim, 2019e). Son yılların dış ticaret verilerine bakıldığında en önemli ihracat pazarlarımız Ukrayna, Rusya ve AB ülkeleri olup ithalat pazarlarımız ise Fransa, Hollanda ve ABD’dir (TÜRKTÖB, 2017).

Çizelge 3. Ülkemizin bazı yıllara ait sertifikalı tohumluk üretim miktarları (Anonim, 2019e)

Cinsler	2002 Üretimi (ton)	2007 Üretimi (ton)	2012 Üretimi (ton)	2017 Üretimi (ton)
Buğday	80 107	210 044	327 924	508 191
Arpa	4 376	20 645	43 162	119 474
Mısır	15 896	14 592	32 796	58 118
Çeltik	1 293	3 645	8 627	10 491
Pamuk	11 585	14 323	23 074	19 929
Ayçiçeği	4 575	6 190	14 732	28 022
Kanola (Kolza)	20	175	12	6
Soya fasulyesi	595	752	2 248	4 101
Yer fıstığı	1	100	147	197
Aspir			250	975
Patates	21 375	44 919	185 485	258 180
Şeker pancarı	1 421	1 448	1 166	1 195
Nohut	198	143	1 239	10 658
Kuru fasulye	29	3	62	624
Mercimek	14	1 113	894	12 290
Yonca	269	678	670	887
Korunga	411	125	2	385
Fiğ	1 246	2 206	876	1 139
*Diğer Yem Bitkileri	145	381	570	2 437
Çim ve Çayırotu	406	799	208	167
Sebze Bitkileri	1 249	2 731	2 115	3 832
Diğerleri	16	1	643	8 067
Toplam	145 227	325 013	646 902	1 049 365

* Diğer yem bitkilerine; yem şalgamı, yemlik pancar, yem bezelyesi ve sorgum-sudan otu girmektedir.

2012 yılı ISF verilerine göre, ülkemizin toplam tohumluk üretim değerinin 750 milyon \$ civarında olduğu ve ülkeler sıralamasında 11. sırayı alarak dünya ticaret pazarının %1.7’sini oluşturduğu belirtilmekle (TÜRKTÖB, 2018) beraber, tohumluk ticaret hacminin son yıllarda önemli oranda büyüyerek 1.5 milyar dolara yaklaştığı ve dünya sıralamasında da ilk onun içine girildiği (Anonim, 2018a) bildirilmektedir. Tablodan (Çizelge 3) da görüleceği üzere, 2007 yılındaki toplam sertifikalı tohum üretimimiz

325 000 ton civarında iken bu miktar %222 ekstra artış oranıyla 2017 yılında 1 milyon tonun biraz üstüne çıkmıştır. 2017 yılı sertifikalı tohum üretiminde miktar olarak yaklaşık %48 ile buğday, %25 ile patates, %11 ile arpa ve %6 ile mısır tohumluğu ilk sıraları almaktadır.

2017 yılı toplam tohumluk üretiminde özel sektörün payı: Buğdayda %69, arpada %84, yem bitkilerinde %69 ve bazı yemeklik baklagil türleri dışındaki diğer grup veya türlerde (sebze, pamuk, patates, ayçiçeği, mısır, soya) ise %100

civarında gerçekleşmiştir (Anonim, 2019e). Ayçiçeği, şeker pancarı, mısır, kanola ve çoğu sebze türlerinde kullanılan tohumluğun neredeyse tamamı hibrittir (Çelik ve Özalp, 2014).

Farklı yaklaşımlarla çeşitli hesaplamalar yapılabilmekle birlikte, belli başlı tarla bitkileri türlerinde ülkemizin sertifikalı tohumluk ihtiyaç durumunu belirlemek üzere, 2016-2017 piyasa

yılı için TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) denge tablo verileri ile BÜGEM’in (Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü) 2017 yılı sertifikalı tohumluk üretim verileri doğrultusunda hazırlanan tablo (Çizelge 4) verilmiştir. Tablo incelendiğinde: Mısır hariç diğer tahıllarda, yemeklik baklagillerde ve endüstri bitkilerinden patates ve kolzada tohumluk açığımızın olduğu bellidir.

Çizelge 4. 2017 yılı tohumluk üretim miktarına göre hesaplanan, Türkiye’nin sertifikalı tohum ihtiyacı (Anonim, 2019e ve Anonim, 2019f’den hesaplanarak)

Tür	TÜİK (2016-2017)			BÜGEM (2017)	HESAPLANMIŞ DEĞERLER	
	Ekilen Alan (ha)	Tohumluk Kullanımı (ton)	Toplam Üretimin Yeterlilik Derecesi (%)	Toplam Tohumluk Üretimi (ton)	Toplam Tohumluk Üretiminin Yeterlilik Derecesi (%)	İhtiyaç Duyulan Yaklaşık Tohumluk Miktarı (ton)
Arpa	2 740 052	548 010	89.2	119 474	21.8	428 536
Buğday	7 671 945	1 380 950	103.8	508 191	36.8	872 759
Mısır	680 019	17 000	87.8	58 118	341.9	-41 118
Çeltik	116 056	13 927	69.9	10 491	75.3	3 436
Patates	144 900	362 250	108.2	258 180	71.3	104 070
Kuru fasulye	89 820	8 982	81.8	624	6.9	8 358
Mercimek	252 236	20 179	74	12 290	60.9	7 889
Nohut	359 529	43 143	92.1	10 658	24.7	32 485
Ayçiçeği	720 108	10 802	64	28 022	259.4	-17 220
Kolza	35 453	709	76.7	6	0.8	703
Pamuk	416 010	16 640	101	19 929	119.8	-3 289
Soya fasulyesi	38 180	3 818	7.1	4 101	107.4	-283

Tabloda belirtilmeyen yem bitkileri grubuna ait ana cinslerde (yonca, korunga, fiğ gibi) tohumluk üretimimizin yeterlilik derecesi (ortalama %1-9 arası) ise daha kötü durumdadır. Hibrit mısır ve ayçiçeği ile pamuk ve soya fasulyesinde ise ihtiyaç fazlası tohumluk üretimi mevcuttur. Ancak burada dikkati çeken bir husus da şudur ki: İhtiyaç fazlası tohumluk üretimi yapılan türlerde (pamuk hariç) bile mahsul olarak üretimdeki yeterlilik derecemiz (kayıplar da dikkate alınarak) düşüktür. Yani toplam yurtiçi kullanımımıza dönük olarak ihtiyacımız olan miktardan daha azını üretmekteyiz. Tabloda belirtilen TÜİK’e ait tohumluk kullanım miktarları için, kendine döllen bitkilerde çiftçilerce uygulanan tohumun yenilenme süresi (minimum 2-3 yıllık) göz önüne alınmamış

olduğundan bu miktarlar, hedeflendiği üzere her yıl kullanılması gereken sertifikalı tohumluk miktarları hakkında fikir vermektedir. Ayrıca şunu da belirtmek gerekir ki: Ekim normu (arpada 20, buğdayda 18 kg da⁻¹ gibi) ve ekiliş alanları kullanılarak yapılacak yeterlilik hesaplamaları, tohumluk ihtiyacımız hakkında ciddi fikirler vermekle birlikte ilgili türlerde sonraki yıllarda meydana gelecek önemli ekiliş alanı farklılığında, bu oranlar da (tohumluk yeterlilik durumu) önemli şekilde değişecektir.

2018 yılı Temmuz ayı itibarı ile TÜRKTOB’a bağlı 7 adet alt birliğin toplam üye sayısı 46 000’in üzerindedir (TÜRKTOB, 2018). 2019 yılı Ocak sonu itibarıyla mevcut kayıt listelerini baz aldığımızda, üretim faaliyetleri; kamu haricinde, bir kısmı aynı zamanda

araştırma yetkisi de almış olan 600’ün üzerindeki yetkili özel tohumcu kuruluş tarafından yerine getirilmektedir. Bu kuruluşlardan yaklaşık 180 adedi sebze grubunda yetkilidir (tek grupta veya tarla grubu ile birlikte). Çeşit sahibi olan özel tohumculuk kuruluşu sayısı ise 200 civarındadır. Milli çeşit listesinde bulunan (tarla bitkilerine ait) tescilli çeşit sayısı kamu ve özel dâhil olmak üzere 3 000 civarında olup, ayrıca 650 civarında da üretim izni almış çeşit mevcuttur. Tescilli çeşitlerden yaklaşık 850 adedi mısır ve mısır hattı, 470 adedi ayçiçeği ve ayçiçeği hattı, 350’si de buğday çeşitlerinden oluşmaktadır. Kayıt altındaki sertifikalı tohumluk üretimi yapılabilecek sebze çeşit sayısı 2 700 ve sadece standart tohumluk olarak üretilebilecek sebze çeşit sayısı ise 900’ün üstünde olmak üzere toplam tescilli sebze çeşit sayısı 3 600’ün üzerindedir. Ayrıca 900 civarında da üretim izni almış sebze çeşidi mevcuttur. Sertifikalı tohum üretimi yapılabilecek sebze çeşit sayısının yarısını domates (%25), biber (%14) ve hıyar (%11) çeşitleri oluşturmaktadır (Anonim, 2019e,g).

Sebzeçilikte bitki ıslahı açısından domates, biber, patlıcan, hıyar, kabak, kavun ve karpuz türlerine ait çeşitlerde ülkemiz tohumculuğu iyi sayılabilecek bir durumda olmasına rağmen;

marul, ıspanak, lahana ve havuç gibi türlerdeki ıslah çalışmaları istenilen seviyede değildir (BİSAB, 2017). Türkiye’de en fazla üretilen bazı sebze türlerine ait ithalat ve ihracat rakamları, 2016 yılı TÜİK verileri göz önüne alınarak hazırlanan tabloda (Çizelge 5) verilmektedir. Görüleceği üzere domates tohumu için harcadığımız döviz miktarı diğer türlere göre çok daha fazladır. Ancak ihracat/ithalat oranı da düşük olan domates tohumu ile daha yüksek bir katma değer elde edilebilmiştir. Çünkü aynı yıl içinde (2016 Ocak-Aralık) ihraç edilen yaklaşık 480 000 ton domatesten toplam 238.3 milyon \$ değerinde gelir sağlanmıştır (Anonim, 2017a). Bu da demektir ki: İthal edilen domates tohumları kullanılarak, önemli miktarda ürün ihracatı yapılmış ve gelir elde edilmiştir. Bununla birlikte, ithal edilen tohumlar kendi teknolojimiz ile ülkemizde üretildiği takdirde hem tohum ithalatına yüksek miktarda döviz ödenmeyecek hem de katma değer oluşturacak tarımsal ürün ihracatı devam edecektir.

2017 yılı toplam sertifikalı tohum üretim miktarı, bu konuda 4-5 yıl öncesine kadar konulan hedefin gerçekleşmiş olduğunu ortaya koymakla birlikte, sektör temsilcilerinin orta vadeli yeni üretim hedefi 1.5-2 milyon ton ve ihracat hedefi ise 500 milyon \$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5. Belli başlı sebze türlerine ait 2016 yılı tohumluk dış ticaret verileri (TÜRKTOB, 2017)

Sebze Türleri	İhracat Değeri (1000 \$)	İthalat Değeri (1000 \$)	İhracatın İthalatı Karşılama Oranı (%)
Domates	7 328	45 095	16.3
Biber	2 018	11 378	17.7
Hıyar	4 469	10 375	43.1
Kabak	4 253	5 649	75.3
Kavun ve Karpuz	3 253	10 351	31.4

Sertifikalı tohum üretiminin Türkiye için sorunları

Ülkemiz için sertifikalı tohumluk üretimi açısından mevcut veya olası sorun ve/veya çözüm önerilerinin, özellikle sektör paydaşlarınca kamuoyunda paylaşılan görüşler

de dikkate alınarak açıklanmasına çalışılacaktır. Bu yazıda bahsi geçen ve tarımsal açıdan temel veya yapısal sayılabilecek sorunlardan ve çözüm önerilerinden bir kısmını “Onuncu Kalkınma Planı” (Anonim, 2013) ve Bakanlığın “Stratejik Plan ” (Anonim, 2019h) içeriğinde de bulmak mümkündür. Bununla birlikte şunu belirtmekte

Fayda vardır ki: Farklı bakış açılarından kaynaklı olarak, sektör sorunları açısından değişik yaklaşımlar da oluşabilmektedir. Örneğin: Yazımızda olumlu gelişmeler olarak bahsettiğimiz uluslararası kuruluşlara üyelikler veya ıslahçı hakkına tabi yeni çeşitlerin geliştirilmesi gibi hususlar, kimi araştırmalarda (Evrensel, 2018) daha çok olumsuz yönleriyle ele alınabilmektedir. Türk tohumculuğu ve sertifikalı tohum üretimi kapsamında bazı sorunları ve çözüm önerilerini (Kara ve ark., 2014; TÜRKTED, 2016; TÜRKTOB, 2017,2018) sıralayacak olursak:

Öncelikle ülkemizin sahip olduğu tarımsal kaynakların net bir şekilde tespiti yapılmalı, tespiti yapılan kaynaklar mümkün olduğunca geliştirilerek amacına uygun ve sürdürülebilir şekilde kullanılmalıdır. Tarım arazilerinin amacı dışında kullanımı ve parçalanması önlenmelidir. Ülkemizin üretim, ithalat ve ihracat durumu göz önüne alınarak ihtiyaçlarımız net olarak belirlenmeli, mümkün olduğunca orta ve uzun vadeli tarımsal ürün/münavebe planları yapılmalı ve bu kapsamda üreticiden yana ve üretici örgütlülüğünü güçlendirici politikalar uygulanmalıdır.

Tarımsal ürün fiyatlarında oluşan sık dalgalanmaların ve girdi maliyetlerinin gün geçtikçe büyük oranlarda artmasının önüne geçecek politikalar üretilmeli ve uygulanmalıdır. Aksi durumda, çiftçilerimizin ve tohumculuk sektörümüzün bundan olumsuz etkileneceği ve tohumculuk sektörünün uygun pazarlama ve satış stratejileri geliştiremeyeceği açıktır. Girdi maliyetlerinin yükselmesi, zaten başlı başına tohumluk fiyatının da yükselmesi anlamına gelecektir. Ayrıca çiftçinin kazanmadığı yerde tohumcunun kazanmasından söz etmek çok doğru olmayacaktır.

5488 Sayılı Tarım Kanununun 21. maddesinde; tarımsal destekleme programları için bütçeden ayrılacak kaynağın, gayrisafi milli hasılanın (GSMH) %1 inden az olamayacağı

belirtilmektedir. Ülkemizde alan bazlı yapılan desteklemeler (sertifikalı tohumluk kullanım ve üretim destekleri dâhil), fark ödemesi destekleri, kırsal kalkınma destekleri, Ar-Ge (araştırma-geliştirme) ve tarım sigortası destekleri başta olmak üzere tarım sektörü için birçok destekleme (Anonim, 2019i,j) ve kredi imkânları ile yardımlar (Anonim, 2018b) yapılmaktadır. Ancak yapılan tarımsal desteklemelerin toplamı yasadaki belirtilen bu oranın oldukça altındadır. Küreselleşme ile birlikte GSMH’nin yerine GSYH (gayrisafi yurtiçi hasıla) de kullanılabilir (Vikipedi, 2019). TÜİK verilerine göre cari fiyatlarla ülkemizin 2017 yılı GSYH toplam değeri 3 106 milyar TL olmuş (Anonim, 2019k), 2019-2021 yıllarını kapsayan orta vadeli mali planda ise 2019 yılı GSYH 4 450 milyar TL olarak ön görülmüştür (Anonim, 2019l). 2019 yılı Hükümet programında, programlanan toplam tarımsal destekleme bütçesi 2018 yılına göre %17.3 artış göstererek yaklaşık 17 milyar TL olmuştur (Anonim, 2019m, s.224). Programlanan toplam tarımsal destekleme bütçesi GSYH’nin %0.4’ü civarındadır. Buğday, arpa, nohut ve mercimek gibi cinsleri veya birkaç firmayı hariç tuttuğumuzda, özel sektör tarafından tescil ettirilen çeşitlerin büyük bir kısmının ithal çeşitler olduğu (Kara ve ark, 2014) bilinmektedir. Ülkemizin ekonomik durumu da göz önüne alınarak tarımsal desteklemelerin mümkün olduğu ölçüde artırılması, uygun zaman dilimlerinde ve gerçek üreticilerin faydalanacağı şekilde destekleme uygulamalarına gidilmesi ve bu desteklemeler içinde de özellikle yerli çeşit ıslahı veya üretimi konusunda çalışan kişi veya firmalara ayrı bir yer verilmesi önem arz etmektedir. Bu kapsamda, Bakanlığın “*Milli Tarım Projesi*” ve Hükümet söylemlerindeki “*Yerlilik ve Millilik*” vurgusu, eğer gerçek manada hayata geçirilebilirse, özellikle yerli üretimin ve yerli tohum sektörünün gelişmesi açısından da ümitleri artırıcı olabilecektir. Üstün

(2011) tarafından da işaret edildiği gibi, yabancı firmaların yerli tohumculuk sektörümüzün yönetiminde baskın rol almamaları, uzun vadede fayda sağlayıcı olabilecektir.

İlaveten, ülkemizdeki ıslahçı ve araştırmacıların çalışmalarının desteklenmesi bakımından aşağıdaki hususların (Bağcı, 2013) göz önüne alınmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

a. Bitki ıslahı konusunda yetişmiş teknik elemanların varlığı ve temini çok önemlidir. Bitki ıslahçısı eğitimlerinin Ar-Ge eğitimlerini de kapsayacak şekilde, uluslararası bir yapıda ve daha etkin sürdürülebilmesi için kamuyla ortak çalışmalara başlanmalı ve verilecek kursların ücretleri daha makul bir seviyeye çekilmelidir.

b. Islah edilen çeşitlerin uygun ekolojilerde tercih edilebilmesi için türler bazında çeşit tavsiye listelerinin oluşturulması amacıyla, kamu ve sektör temsilcilerinin ortaklığında çalışmalar yapılmalı ve tohumluk dağıtım planlaması açısından da yapılacak ortak çalışmalarla dağıtımda karşılaşılan sorunlara çözüm üretilmelidir.

c. Özel sektör tarımsal araştırma kuruluşları ile kamu araştırma kuruluşları arasında daha fazla işbirliği veya ortak proje yapılmalıdır. Bununla ilgili olarak, özellikle yerli firmalar gen bankası materyallerini kullanmak veya kamu araştırma kuruluşlarından çeşit, hat vb. materyalleri satın almak istediklerinde ortaya konulan ağır koşullar veya sözleşme hükümleri gibi engelleyici unsurlar mümkün olduğunca giderilmelidir.

d. Mahsul ve/veya tohumluk ihtiyacımızın olduğu bitki türlerinde yerli çeşit geliştiren veya bazı türlerde önem taşıyan kriterleri (kenevirde *Tetrahydrocannabinol* oranının düşüklüğü veya baklagillerde mekanizasyona uygunluk gibi) karşılayan çeşitleri ıslah edenlere ilave destekler verilmelidir.

e. Her ne kadar Ar-Ge çalışmaları doğası gereği maliyetli ve riskli olarak tanımlansa da,

Ar-Ge çalışmaları olmaksızın değişen iklim şartlarına uyum sağlayacak materyalleri geliştirmek veya bir çok alanda ilerleme sağlayıp yenilik getirmek pek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle sadece üreticilere değil, Ar-Ge çalışmalarında bulunanlara verilen desteklerin de kapsamının genişletilerek devam etmesi, Ar-Ge projelerine verilen destekler kapsamında bitki ıslahı ve tohumculuk projelerine de öncelik tanınması ve proje şartlarının daha makul hale getirilmesi önemlidir.

f. Özellikle kamu kuruluşlarında çalışan araştırmacıların ıslahçı haklarından faydalanmalarıyla ilgili olarak kendi aralarında ciddi sıkıntılar olduğu ve bu durumun çalışma şevkini olumsuz etkilediği bilinmektedir. Konuyla ilgili olarak mevzuat değişikliğine gidilmesi ve bu kapsamda oluşturulacak mevzuatın, sınırları belirlenmiş net hükümleri de içerecek şekilde, yönerge ile değil de mevcut yönetmeliğin kapsamlı bir şekilde revize edilmesi yoluyla gerçekleştirilmesi fayda sağlayabilecektir.

g. Araştırma veya ıslah amaçlı olarak yurt dışından getirilen materyallerin gümrük işlemlerinde karşılaşılan zorlukların giderilmesi, modern teknolojiye uygun şekilde çalışan ve işlem doğruluğunu sektöre uğratmadan hızlı teşhis yapabilen bitki sağlığı laboratuvarlarının sayısının artırılması gerekmektedir.

h. Islah ve tohumluk üretimi çalışmaları için uygun araziye (yeterli büyüklüğe sahip, izolasyona uygun genişlikte, sulama imkânı olan vs.) ihtiyaç duyan özel sektör kuruluşları için, kullanılmayan kamu arazilerinin uygun ücretlerle ve yeterli sürelerle kiralanabilmesi sektöre katkı sağlayacaktır.

i. Özel sektör tohumculuk kuruluşları, konuyla ilgili kamudaki yetkililer ve akademik çevrelerin katıldığı düzenli toplantı, kongre ve çalıştayların düzenlenmesi gibi hususlar önem taşımaktadır.

Bitki ıslahında kullanılmak üzere ülkemizdeki var olan biyoteknolojik çalışmalar artarak devam etmeli, henüz uygulaması olmayan alanlarda da kullanılma yolları araştırılmalıdır. Sebze tohumculuğu başta olmak üzere, tescil, sertifikasyon ve test faaliyetlerinin daha hızlı ve sağlıklı yapılabilmesi amacıyla yine biyoteknolojik yöntemler destekleyici olarak uygulamaya konmalıdır. Tescil ve sertifikasyon konusunda sektör tarafından dile getirilen aksaklıkların giderilerek, özellikle yerli çeşitler için resmi prosedürler ve işlem süreleri, iş ve işlemlerin doğruluğunu etkilemeyecek şekilde mümkün olduğunca azaltılmalıdır.

Bazı araştırmalarda (Kara ve Kadioğlu, 2014); sertifikalı tohum kullanımının verime etkisinin çok fazla olmadığı bildirilmektedir. Yetiştiricilik yapılan ekolojiye uygun genotiplerin kullanımı ana şart olduğu için, çiftçilerin sertifikalı tohumluğa duydukları ilginin azalmaması amacıyla uygun çeşit alternatiflerinin sunulması, çeşit tanıtımı ve yayımı (demonstrasyonlarla desteklenmiş agronomik tavsiyeleriyle birlikte) ile ilgili faaliyetlerin hız kesmeden yerine getirilmesi gerekmektedir.

Bazen de çiftçilerce, tavsiye edilen çeşide ait sertifikalı tohumluk kullandığı halde, sertifikalı tohumluğun karışık olduğundan veya uygun şartlarda bile istenen özellikleri göstermediğinden bahsedilmekte ve sertifikalı tohumluk kullanımına karşı isteksizlik oluşmaktadır. Bu durumda, sertifikasyon zincirinin bir veya birkaç yerinde kontrol veya test işlemlerinin düzgün yapılmadığı hususu akla gelebilmektedir. Üretilen tohumluğun sadece adı değil kalitesi de sertifikalı olmalıdır. Sertifikası olan ve fakat standartlara uymayan tohumlukların piyasaya sürülmesi sadece çiftçilerimize değil, işini hakkıyla yapan tohumcu kuruluşlara da büyük bir haksızlıktır. Bununla birlikte, kayıt dışılığın önüne geçilmesi adına, yetkililerin piyasa denetim ve kontrol

işlerini hakkıyla yerine getirmeleri için gerekli eğitim ve destekler verilmeli; yasal düzenlemeler gerçekleştirilmelidir. Sertifikasyon sürecindeki kontrol faaliyetlerinde Bakanlık organları yeterli gelmiyorsa, kamunun denetim yetkisi saklı kalmak koşuluyla, uygun ve sınırları belirlenmiş düzenlemeler ile farklı birimlere de (birlikler gibi) yetki devri yapılabilir. Tohumluk üreticilerince de, tohumluk üretimi esnasında safiyetin bozulmasına sebep olan faktörlerden önlem alınabilecekler için (tarla ve selektör temizliği gibi) gereği yapılmalı, tohumluk muhafazasına dikkat edilmeli, mevzuattaki şartlara titizlikle riayet edilmeli ve ıslahçı/araştırmacı kuruluşlar da ıslahçı materyali, elit ve orijinal tohumluk üretim aşamalarında titiz olmalıdırlar.

Tohumluk üretimiyle ilgili faaliyetler yoğun iş gücü ve teknik gerektiren bitkisel üretim faaliyetleri olduğundan, yetiştiricilerin üretim yaptıkları ekolojilere uygun genotipleri seçmeleri dışında, ekolojiye ve yetiştirilen çeşide uygun yetiştirme tekniklerini de uygulamaları önemli bir husustur. Yoğun emek ve masraflarla elde edilen yüksek nitelikli tohumluklarla uygun yetiştirme teknikleri ve uygun çevre şartlarında yapılan tarım, daha verimli ve daha ekonomik sonuçlar vermektedir. Tohumluğun kalitesi kültürel işlemlerden evvela toprak hazırlığı ile başlayıp ekim zamanı, ekim normu, sulama, gübreleme, çapalama, zararlı organizmalarla mücadele, hasat zamanı ve hasat şekline bağlı olup, bitkinin hasadının tamamlanmasından sonraki süreçte de selektörleme, paketlenme ve depolama/muhafaza faktörlerinden de etkilenmektedir. Yeterli ve kaliteli tohumluk elde etmek için, tohumluk üretim sürecinde tüm bu hususlar dikkate alınarak özenle icra edilmeli ve kaliteyi iyileştirici uygulamalar olarak uygun türlerde de kimyasal uygulamalar, ekim öncesi ön çimlendirme (priming) uygulamaları ve uygun tohum kaplama teknolojileri kullanılmalıdır (Çelen ve ark., 2014).

Önceki maddeyle ilintili olarak tohum temizleme, sınıflandırma, ilaçlama ve paketleme (yani tohum işleme) işlemlerinde enerji verimliliği yüksek olan teknolojik ekipman, cihaz (optik renk ayırıcılar, manyetik ayırıcılar gibi) ve yöntemlerden faydalanılması amacıyla kamu destekleri verilmeli, mümkün olduğunca en az fire ile en temiz, kaliteli ve standartlara uygun tohumluğun elde edilmesi sağlanmalıdır.

Tohumculukla ilgili birincil ve ikincil mevzuattan revize edilmesi gerekli olanlar, üreticilerimizin menfaatleri, sektör talepleri ve günümüz koşulları dikkate alınarak gözden geçirilmelidir.

Sertifikalı tohumluk sektörüyle ilgili olabilecek diğer bazı sorunları sıralayacak olursak: Mevcut destekleme uygulamalarının niteliksiz firma sayısını artırması, bazı türlerde yerli firmaların dış kaynaklı ıslah materyallerine bağımlı olması, kamuya ait bazı tescilli çeşitlerin (sebze ve yem bitkileri çeşitleri gibi) orijinal tohumluklarının temininde sıkıntıların yaşanması, ilgili kamu kuruluşlarına yapılan kayıt ve sertifikasyon başvuru işlem ve ücretleri ile birlik ücretleri konusunda bazı sıkıntıların olması, her yönüyle oturmuş bir pazarlama ve bayi sisteminin olmaması, mevcut tohum bayilerinin muhafaza ve satış şartlarının yetersizliği, KDV (katma değer vergisi) başta olmak üzere vergi oranlarının yüksekliği ve bitki gruplarına göre değişebilirliği, tarımsal ürün alımlarının birçoğunda net kalite standartlarının olmaması ve bu durumun sertifikalı tohuma olan talebi de etkileyebilmesi, medyada sektörü olumsuz etkileyecek yanlış bilgilerin verilmesi, sektörün ortak kullanımına açık kullanışlı veri tabanlarının olmaması ve komşu ülkelerde yaşanan siyasi gerilimlerin yurt dışı pazarı olumsuz etkilemesi gibi hususları belirtebiliriz.

SONUÇ

Türk tohumculuğu yıldan yıla ümit vadeden bir şekilde gelişmeye devam etmektedir. Ülkemizin tarihsel birikimi,

jeopolitik konumu, zengin bitkisel biyoçeşitlilik varlığı, ekolojisi ve sosyoekonomik potansiyeli göz önüne alındığında, tohumculuk sektörümüzün zamanla hedeflenen seviyeye taşınabilmesi hem de yerli imkân ve kabiliyetlerle taşınabilmesi mümkündür.

Sektör gelişiminin sürdürülmesi ve hedeflere ulaşılabilmesi açısından tarımsal desteklemeler ve Ar-Ge destekleri artırılarak devam ettirilmeli ve üreticilerimizin girdi maliyetlerini düşürücü tedbirler (vergi oranlarının düşürülmesi, sulama dışındaki tarımsal amaçlı elektrik kullanımının da özel tarife alınması gibi) alınmalıdır. Destekleme uygulamaları mutlaka gerçek üreticileri kapsamalı ve teşvikler de üretime gerçekten katkısı olan kişi ve firmalara verilmelidir. İlâveten, sadece hububat gibi bazı ürünlerde uygulanan, tarımsal ürün alımlarında kalite standartlarına göre fiyatların belirlenmesi hususu eğer diğer bazı ürün alımlarında da uygulanacak olursa, kaliteli tohumluk kullanımı özendirilebilecektir. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta da şudur ki: Sertifikalı tohum kullanımının özendirilmesi, yerel çeşitlerin tohumlarının kullanımının engellenmesi anlamına gelmemelidir. Yerel çeşitlerin önemi nedeniyle, bunlar için de ayrı bir destekleme sistemi getirilebilecektir (Anonim, 2017b). Tüm bunların gerçekleştirilmesi için ilgili mevzuatta gerekli düzenlemelerin yapılması ve denetim mekanizmasının etkin bir şekilde işletilmesi kaçınılmaz olacaktır.

Ekolojik bölgelere göre çeşitler ve yetiştirme teknikleri ile ilgili deneme, demonstrasyon ve yayım çalışmaları yapılmalı, tescilli çeşitlerden talep fazlalığı olanlar için sertifikalı tohumluk üretimi artırılmalıdır. Gerek bitki ıslahı gerekse diğer tohumculuk faaliyetlerinde teknoloji kullanımı teşvik edilmeli ve bu kapsamda görev alan ilgili kamu kuruluşları önderlik yapmalıdırlar. Yetkili otoriteler tarafından uygulanacak tüm politikalar

üretici örgütlerini birleştirici ve güçlendirici olmalıdır. Bahsi geçen diğer sorunların çözümü için de kamu-özel sektör koordinasyonu ile gerekli adımlar atılmalıdır. Bu adımların atılabilmesinin temelinde de hiç şüphesiz üreticiye, tarıma ve tarımsal sanayiye gereken değerlerin verilmesi ve politikaların da bu doğrultuda oluşturulması yatmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 1984. Tohumluk İthaline Ait Karar. (1984, 8 Temmuz). Resmi Gazete (Sayı: 18452). Erişim adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/18452.pdf> (Erişim Tarihi: 28.01.2019).
- Anonim, 2012. Statista portal. Erişim adresi: <https://www.statista.com/statistics/262285/global-seeds-market-share> (Erişim Tarihi: 30.01.2019).
- Anonim, 2013. Onuncu Kalkınma Planının (2014-2018) Onaylandığına İlişkin Karar. (2013, 6 Temmuz). Resmi Gazete (Sayı: 28699 M). Erişim adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/07/20130706m1.htm> (Erişim Tarihi: 12.02.2019).
- Anonim, 2016a. Uluslararası Tohum Federasyonu Tohumculuk İstatistikleri. Erişim adresi: <https://www.worldseed.org/resources/seed-statistics> (Erişim Tarihi: 23.01.2019).
- Anonim, 2016b. Tohumculuk 2015. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Eğitim Yayın ve Yayınlar Dairesi Başkanlığı, 2016, Ankara, Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler/Duyurular/tohumculuk.pdf> (Erişim Tarihi: 23.01.2019).
- Anonim, 2017a. Akdeniz İhracatçı Birlikleri Yaş Meyve ve Sebze Sektörü Türkiye Geneli Değerlendirme Raporu. Erişim adresi: <http://www.akib.org.tr/files/downloads/ArastirmaRaporlari/YSM/ocak-aralik-2016.pdf> (Erişim Tarihi: 15.04.2019).
- Anonim, 2017b. Ziraat Mühendisleri Odası Basın Açıklaması. Erişim adresi: <https://www.tmmob.org.tr/icerik/zmo-sertificali-tohuma-destek-var-sertifikasiz-tohuma-yok> (Erişim Tarihi: 16.04.2019).
- Anonim, 2018a. Türkiye 6. Tohumculuk Kongresi Haberi. (2018, 10 Eylül). Erişim adresi: <https://www.haberler.com/turkiye-6-tohumculuk-kongresi-11220702-haberi> (Erişim Tarihi: 30.01.2019).
- Anonim, 2018b. Ekonomi Bakanlığı Devlet Yardımları Rehberi 2018. Erişim adresi: https://ticaret.gov.tr/data/5b87fac913b8761160fa1cf0/Devlet_Yardimlari_Rehberi.pdf (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019a. Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Tarihçesi. Erişim adresi: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/gktaem/Menu/4/Tarihce> (Erişim Tarihi: 25.01.2019).
- Anonim, 2019b. Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü Tarihçesi. Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/TTSM/Menu/34/Kurulus-Tarihce> (Erişim Tarihi: 25.01.2019).
- Anonim, 2019c. Beta Ziraat ve Ticaret A.Ş. Hakkında. Erişim adresi: <http://betaziraat.com.tr/Tr/kurumsal> (Erişim Tarihi: 25.01.2019).
- Anonim, 2019d. Türkiye Tohumculuk Endüstrisi Derneği Tarihçe. Erişim adresi: <http://turkted.org.tr/hakkimizda/tarihce> (Erişim Tarihi: 28.01.2019).
- Anonim, 2019e. Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü Tohumculuk İstatistikleri. Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Tohumculuk/Tohumculuk-Istatistikleri> (Erişim Tarihi: 30.01.2019).
- Anonim, 2019f. Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Ürün Denge Tabloları. Erişim adresi: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=104&locale=tr> (Erişim Tarihi: 11.01.2019).
- Anonim, 2019g. Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü Kayıt Listeleri. Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/TTSM/Menu/30/Kayit-Listeleri> (Erişim Tarihi: 01.02.2019).
- Anonim, 2019h. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı 2018-2022 Stratejik Plan. Erişim adresi: <http://www.sp.gov.tr/upload/xSPStratejikPlan/files/g7hGC+stratejikplan.pdf> (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019i. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Destekler. Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Tarimsal-Destekler> (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019j. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Ar-Ge Destek Programı. Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM/Menu/7/Ar-Ge-Destek-Programi> (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019k. Türkiye İstatistik Kurumu Temel İstatistikler, Ulusal Hesaplar. Erişim adresi: <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019l. Bütçe ve Mali Kontrol Genel Müdürlüğü Orta Vadeli Mali Plan (2019-2021). Erişim adresi: <http://www.bumko.gov.tr/Eklenti/11280,2019-2021-donemi-orta-vadeli-mali-planpdf.pdf?0> (Erişim Tarihi: 06.02.2019).
- Anonim, 2019m. 2019 Yılı Cumhurbaşkanlığı Yıllık Programı. (2018, 27 Ekim). Resmi Gazete (Sayı: 30578 M1). Erişim adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/10/20181027m1.htm> (Erişim Tarihi: 07.02.2019).

- Açıkgöz N, 2018. Dünya Tohum Pazarı. Milliyet Blog, Erişim adresi: <http://blog.milliyet.com.tr/dunya-tohum-pazarı/Blog/?BlogNo=600975> (Erişim Tarihi: 30.01.2019).
- Avcı Birsin M, 2018. Tahıl ve Yemelik Baklagiller Tohumculuğu ve Teknolojisi. Yayımlanmamış lisansüstü ders notu, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara.
- Bağcı S.A, 2013. Bitki Islahı; Gelişmeler ve Ülkemiz İçin Yapılması Gerekenler. Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi, 2(5), 24-27. Erişim adresi: <https://www.turktob.org.tr/dergi/makaleler/dergi5/24-28.pdf> (Erişim Tarihi: 29.01.2019).
- Bektaş İ, Bölek Y, Bardak A, Tekerek H, Korhan H, 2014. Tohumculuğun Dünyada ve Türkiye’deki Genel Durumunun Değerlendirilmesi. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- BİSAB, 2017. Bitki Islahçıları Alt Birliği Özel Sektör Sebze Islah Çalışmaları Sunumu. Erişim adresi: http://bisab.org.tr/upload/dosyalar/7_Dr._ERCAN_ÖZKAYNAK.pdf (Erişim Tarihi: 15.04.2019).
- Çelen AE, Gökçöl A, Rajabi K. S, Kazemi A. S, 2014. Bazı Kimyasal Uygulamalarının Yonca (*Medicago sativa* L.) Tohumlarında Çimlenme ve Çıkış Performanslarının İyileştirilmesine Etkileri Üzerine Araştırmalar. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- Çelik İ, Özalp R, 2014. Türkiye’de Tarla Bitkileri Tohumculuğunun Durumu. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- Çelik Y, Nazlı T, 2014. Konya İlinde Sertifikalı Tohumluk Üreten İşletmelerin Yapısal Analizi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 1(2): 124–131, 2014.
- Evensel Ö, 2018. Türkiye’de Tohumun Metalaşma Süreci. Tarım ve Mühendislik Dergisi, Ziraat Mühendisleri Odası, 120. Sayı, ISSN-1300-0071, 2018, Ankara.
- Kara A, Kadroğlu S, 2014. Tohumluk ve Bazı Yetiştiricilik Uygulamalarının Buğday Verimi Üzerine Etkisi. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- Kara S, Benlioğlu B, Güler M, 2014. Türkiye Tahıl Tohumculuğunun Durumu. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- Kün E, Avcı M, Harmanşah F, Şahin İ, Kayımoğlu S, Duman R, 1995. Tohumluk Kullanımı ve Üretimi. Türkiye Ziraat Mühendisliği IV. Teknik Kongresi, 9-13 Ocak 1995, Ankara.
- Özalp R, Çelik İ, Eren A, 2014. Ülkemizde Sebze Tohumculuğunda Yaşanan Gelişmeler (2002-2013). Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.
- Şehirli S, 2002. Tohumluk ve Teknolojisi. Tekirdağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yenilenmiş 3. Baskı. İstanbul, 1.
- TİGEM, 2017. Tarım İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2017 Yılı Tohumculuk Sektör Raporu. Erişim adresi: <https://www.tigem.gov.tr/WebUserFile/DosyaGaleri/2018/2/a374cc25-acc1-44e8-a546-63b4c8bce146/dosya/2017%20TIGEM%20TOHUMCULUK%20SEKTOR%20RAPORU.pdf> (Erişim Tarihi: 25.01.2019).
- TÜRKTED, 2016. Türkiye Tohumculuk Endüstrisi Derneği Türkiye Tohumculuk Sektörünün Sorunları ve Çözüm Önerileri Hakkında Rapor 2008-2016. Erişim adresi: http://www.turkted.org.tr/SORUNLAR_ONERILER_TURKTED.pdf (Erişim Tarihi: 07.02.2019).
- TÜRKTED, 2019. Türkiye Tohumculuk Endüstrisi Derneği Ürün Grupları Bazlı Türkiye Tohumculuk Sektörü Raporu. Erişim adresi: <http://turkted.org.tr/urun-gruplari-bazli-turkted-raporu.pdf> (Erişim Tarihi: 15.04.2019).
- TÜRKTOB, 2017. Türkiye Tohumcular Birliği Tohumculuk Sektörü Ulusal Strateji Raporu 2017. Erişim adresi: <https://www.turktob.org.tr/uploads/plugo/TURKTOB%20-%20TOHUMCULUK%20SEKTORU%20ULUSAL%20STRATEJISI%20RAPORU.pdf> (Erişim Tarihi: 25.01.2019).
- TÜRKTOB, 2018. Türkiye Tohumcular Birliği Tohumculuk Sektör Raporu 2018. Erişim adresi: <https://www.turktob.org.tr/upload/Tohumculuk-Sektor-Raporu-2018.pdf> (Erişim Tarihi: 30.01.2019).
- Üstün A, 2011. Milli Tohumculuk ve Bitki Islahı. Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi, 1(1), 36-38. Erişim adresi: <https://www.turktob.org.tr/dergi/dergi1/index.html#/0> (Erişim Tarihi: 08.02.2019).
- Wikipedi, 2019. Wikipedia Gayri Safi Millî Hasıla. Erişim adresi: https://tr.wikipedia.org/wiki/Gayri_safi_millî_hasıla (Erişim Tarihi: 06.02.2019).

Çayır ve Meralarda Yetişen Bazı Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkilerinin Besleme Değerlerinin Belirlenmesi

Mustafa TAN^{1*}, Sedat SEVEROĞLU¹, Abdullah YAZICI¹

ÖZET: Bu araştırma çayır ve mera bitki örtülerinde doğal olarak yetişen bazı baklagil ve buğdaygil yem bitkisi türlerinin besleme değerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Bu amaçla 9 baklagil ve 9 buğdaygil türü yonca (*Medicago sativa* L.) ve kılıksız bromun (*Bromus inermis* Leyss.)'un kontrol olarak kullanıldığı şartlarda kıyaslanmıştır. Araştırma şansa bağlı tam bloklar deneme deseninde 4 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Çiçeklenme başlangıcında örneklenen bitkilerde yaprak oranı, kuru madde oranı, ham protein oranı, ADF ve NDF oranları ile nispi yem değerleri incelenmiştir. Baklagillerin yaprak oranı, ham protein oranı ve nispi yem değeri yönünden buğdaygillerden üstün olduğu belirlenmiştir. Yaprak oranı yönünden baklagiller içerisinde mor çiçekli geven (*Astragalus lineatus*), yonca ve şerbetçi otu yoncası (*Medicago lupulina*) ön sıralarda yer alırken, buğdaygiller arasında koyun yumağı (*Festuca ovina*) ve çok yıllık tüylü brom (*Bromus tomentellus*) ilk sıraları almışlardır. Kafkas üçgülü (*Trifolium ambiguum*) ve mor çiçekli geven türleri diğerlerinden daha yüksek ham protein oranına sahip olmuşlardır. Nispi yem değerinde ise mor çiçekli geven ilk sırayı alırken bunu melez üçgül (*Trifolium hybridum*) ve şerbetçi otu yoncası takip etmiştir. Buğdaygiller arasında ise çok yıllık tüylü brom en yüksek nispi yem değerine sahip olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yem bitkisi, baklagiller, buğdaygiller, kimyasal kompozisyon

Determination of Nutritive Value of Some Forage Legume and Grass Species Growing in Meadows and Pastures

ABSTRACT: This research was carried out in order to determine the feeding value of some legume and grass forage crops, which were grown naturally in meadow and rangeland vegetation. For this purpose, 9 legumes and 9 grasses species were compared with alfalfa (*Medicago sativa* L.) and smooth brome (*Bromus inermis* Leyss.) used as a controls. The research was planned as 4 replications in the completely randomized block experimental design. The leaf ratio, dry matter rate, crude protein content, ADF and NDF rates and relative feed values were examined in the plants sampled at the beginning of flowering. It was determined that legume species were superior to grasses in terms of leaf ratio, crude protein content and relative feed value. In terms of leaf content, *Astragalus lineatus*, *Medicago sativa* and *Medicago lupulina* are the mainstay among legumes, while *Festuca ovina* and *Bromus tomentellus* rank first among grasses. *Trifolium ambiguum* and *Astragalus lineatus* species had higher crude protein content than other species. *Astragalus lineatus* was the first in the relative feed value, followed by *Trifolium hybridum* and *Medicago lupulina*. Among the grass species, *Bromus tomentellus* had the highest relative feed value.

Keywords: Forage crops, legumes, grasses, chemical composition

¹ Mustafa TAN (Orcid ID: 0000-0001-7939-7087), Sedat SEVEROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-9164-6557), Abdullah YAZICI (Orcid ID: 0000-0003-0362-2799), Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Erzurum

*Sorumlu Yazar: Mustafa TAN, e-mail: mustan@atauni.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 17.04.2019

Kabul tarihi/Accepted: 08.05.2019

GİRİŞ

Çayır ve meralar ülkemiz hayvancılığı için kaba yem sağlamada en önemli kaynaklardır. Bu bitki örtülerinde var olan türler uzun zamanlardan beri biyotik ve abiyotik faktörlere gösterdikleri tolerans sayesinde varlıklarını devam ettirmişlerdir. Ülkemiz meraları üzerindeki erken ve aşırı otlatma baskısı da düşünüldüğünde doğal bitki örtülerindeki türlerin değerleri daha iyi anlaşılmaktadır. Ancak çayır ve mera vejetasyonlarındaki türlerin hepsini değerli bir yem bitkisi kabul etmek mümkün değildir. Bu bitkilerin bazıları hayvanların az tercih ettiği çoğalcı gruptaki bitkiler olabildiği gibi, bazıları da tercih edilmeyen istilacı özellikteki türlerdir. Bu nedenle çayır ve meralardaki bitki türlerinin besin değerlerinin ve diğer özelliklerinin bilinmesi bu alanların idaresi için büyük önem taşır.

Hayvanların kaba yem olarak değerlendirdiği türlerin büyük çoğunluğu baklagil (Fabaceae, Leguminosae) ve buğdaygiller (Poaceae, Gramineae) familyasına dahil olan bitkilerdir. Ülkemiz bitki örtülerinde de yaygın olan bu iki familya, çok değerli yem bitkisi türlerine sahiptir. Baklagillerle buğdaygillerin büyüme dinamikleri, morfolojik özellikleri ve besleme değerleri büyük farklılıklar gösterir. Genel olarak baklagillerin buğdaygillere nazaran daha kaliteli ot ürettiği kabul edilir (Tan ve Menteşe, 2003). Daha çok genetik özelliklerden kaynaklanan bu durum doku morfolojisi ve kimyasal kompozisyon ile açıklanmaktadır. Baklagillerde ince duvarlı hücrelerden oluşan epidermis, mezofil ve parankima gibi dokuların oranları genellikle yüksektir. İnce duvarlı olan bu dokular üretilen otun yem değerinin yükselmesini sağlamaktadır (Wilson, 1993). Ayrıca baklagiller genel olarak daha fazla hücresel bileşik ve daha az hücre duvarı maddesine sahiptir (Moore ve Cherney, 1986).

Baklagiller buğdaygillere göre daha iyi bir yem gibi görülse de sindirimdeki baklagil-buğdaygil farklılığı bu kadar belirgin değildir. Buğdaygiller selüloz, hemiselüloz ve NDF gibi yapısal maddeler bakımından zengin olmalarına rağmen otun sindirimine en fazla engel teşkil eden lignin oranı bakımından düşüktürler (Samuel ve ark., 1990; Tan ve Menteşe, 2003). Genel olarak baklagil ve buğdaygil familyaları arasında farklılıklar olmakla birlikte, tür seviyesinde de büyük farklılıklar bulunmaktadır. Baklagil ve buğdaygilleri birlikte inceleyen Buxton ve ark. (1988) en yüksek protein oranını (%18.8) yoncada, en düşük ise (%5.0) yemlik sorgumda belirlemişlerdir. Bu çalışmada NDF yönünden yonca en düşük (%49.9), bataklık yem kanyaşı en yüksek (%63.9) değere sahip olmuştur.

Yapılan araştırmalardan da ortaya çıktığı gibi yem bitkilerin besleme değerine çok sayıda faktör etki etmektedir. Bu faktörlerden birisi bitkilerin sahip olduğu genetik özellikler olup, bu durum familya ve türlere göre farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle çayır ve meralarımızda bulunan türlerin kimyasal kompozisyonlarının ve bazı bitkisel özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır. Bölgemiz çayır ve meralarında doğal olarak bulunan türlerin besleme değerine ait çalışmalar mevcuttur (Çaçan ve ark., 2015; Bakoğlu ve ark., 1999; Gürsoy ve Macit, 2017a ve 2017b). Ancak bu çalışmalarda bazı bitkiler ile ilgili yeterli bilgi bulunmamakta, baklagiller ile buğdaygiller nispi yem değerleri yönünden kıyaslanmamaktadır. Bu araştırma Erzurum çayır ve meralarında bulunan baklagiller ve buğdaygiller familyalarına mensup, besleme değerleri ile ilgili yeterli çalışma yapılmamış türleri konu almaktadır. Bu türlerin besleme değerine etki eden bazı özelliklerinin ve kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma 2018 yılında Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünde yürütülmüştür. Erzurum çayır ve meralarında bulunan baklagiller (Fabaceae) ve buğdaygiller (Poaceae) familyalarına mensup 18 tür çiçeklenme başlangıcında kök boğazından kesilerek örneklenmiştir. Doğal vejetasyonlardan

toplanan bu türlere kontrol amaçlı olarak baklagillerden yonca (*Medicago sativa* L.)'nın Kayseri popülasyonu, buğdaygillerden de kılçıksız brom (*Bromus inermis* Leyss.)'un Tohum Islah popülasyonu ilave edilmiştir. Araştırmada incelemeye alınan türler ve örnekleme yapıldığı çiçeklenmeye başlama tarihleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Araştırmada incelemeye alınan türler ve örnekleme (çiçeklenme) tarihleri

Latince Adı	Türkçe Adı	Çiçeklenme Tarihi
Baklagiller		
<i>Medicago sativa</i> L.	Yonca (kontrol)	07 Haziran 2018
<i>Astragalus lineatus</i> Lam.	Mor çiçekli geven	01 Haziran 2018
<i>Coronilla orientalis</i> Mill.	Doğu taç otu	01 Haziran 2018
<i>Coronilla varia</i> L.	Alaca taç otu	10 Haziran 2018
<i>Medicago lupulina</i> L.	Şerbetçi otu yoncası	02 Haziran 2018
<i>Medicago media</i> Pers.	Melez yonca	10 Haziran 2018
<i>Trifolium ambiguum</i> M. Bieb.	Kafkas üçgülü	03 Haziran 2018
<i>Trifolium hybridum</i> L.	Melez üçgül	03 Haziran 2018
<i>Vicia canescens</i> Labill.	Ak tüylü fiğ	20 Mayıs 2018
<i>Vicia cracca</i> L.	Kuş fiği	06 Haziran 2018
Buğdaygiller		
<i>Bromus inermis</i> Leyss.	Kılçıksız brom (kontrol)	05 Haziran 2018
<i>Arrhenatherum elatius</i> L.	Yüksek çayır yulafı	04 Haziran 2018
<i>Bromus tomentellus</i> Boiss.	Çok yıllık tüylü brom	06 Haziran 2018
<i>Festuca ovina</i> L.	Koyun yumağı	01 Haziran 2018
<i>Hordeum violaceum</i> Boiss.	Çayır arpası	26 Mayıs 2018
<i>Phalaris arundinacea</i> L.	Bataklık yem kanyaşı	08 Haziran 2018
<i>Phleum montanum</i> K. Koch.	Dağ kelp kuyruğu	06 Haziran 2018
<i>Poa bulbosa</i> L.	Yumrulu salkım otu	25 Mayıs 2018
<i>Secale montanum</i> Guss.	Yabani çavdar	12 Haziran 2018
<i>Stipa viridula</i> Trin.	Kılaç, Sorguç otu	10 Haziran 2018

Araştırmada her bitkiden 20 bitki toplanmış ve 5'erli gruplandırılarak 4 tekerrür oluşturulmuştur. Örneklenen bitkiler yaş olarak tartılmış, yaprak ve sapsarı ayrılarak önce açık havada, daha sonra 65 °C'ye ayarlı kurutma fırınında sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra hassas terazide tartılıp oranlanarak kuru madde oranları yaprak oranları belirlenmiştir. Aynı türün yaprak ve

sapsarının tamamı birlikte öğütülmüş, öğütülen örneklerde HP (ham protein), ADF (asit eriticilerde erimeyen lif), NDF (doğal eriticilerde erimeyen lif) ve NYD (nispi yem değeri) belirlenmiştir. Ham protein oranları Mikro Kjeldahl metoduyla Kacar ve İnal (2008)'a göre, ADF ve NDF analizleri ise ANKOM Fiber Analiz cihazında Van Soest (1963)'in belirttiği esaslara göre yapılmıştır. Nispi yem değerinin

belirlenmesinde ise aşağıdaki formüller kullanılmıştır (Rohweder ve ark., 1978).

$$\% \text{ Kuru madde sindirimi} = 88,9 - (0,779 \times \% \text{ ADF})$$

$$\% \text{ Kuru madde tüketimi} = 120 / \text{NDF}$$

$$\text{Nispi yem değeri} = \% \text{ KMS} \times \% \text{ KMT} \times 0,775$$

Ölçüm ve analizlerden elde edilen veriler 4 tekerrürlü olarak MSTAT-C paket programı yardımıyla şansa bağlı tam parseller deneme planına göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Türler bir faktör olarak ele alınmış, 20 baklagil ve buğdaygil türü kendi içerisinde kıyaslanmıştır. Makalede baklagiller ile buğdaygillerin familya olarak kıyaslanması önem taşıdığı için familyalar da ikinci bir faktör olarak ele alınmıştır. Araştırmada incelenen bütün parametrelerde türler ve familyalar önemli bulunmuş, ortalamalar arasındaki farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre %5 önemlilik seviyesinde karşılaştırılıp gruplandırılmıştır (Yıldız ve Bircan, 1991).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada incelemeye alınan baklagil türlerinin yaprak oranı ortalama %33.7, buğdaygillerin ise %18.8 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). En fazla yaprak oranı baklagillerden

mor çiçekli gevende (%42.1) belirlenmiş olup, bunu yonca (%39.4), şerbetçi otu yoncası (%38.4) ve melez yonca (%36.9) takip etmiştir. Buğdaygillerde ise koyun yumağı (%28.6) ve çok yıllık tüylü brom (%26.3) en yapraklı türler olarak bulunmuşlardır. Yapraklar saplara göre daha ince ve ligninleşmemiş çeperleri olan hücrelere sahiptir. Fotosentez yapan bu dokular yüksek oranda asimilat birikimine sahiptirler. Bu nedenle yapraklar saplara göre hem baklagillerde hem de buğdaygillerde daha yüksek oranda sindirilebilirler (Ammar ve ark., 1999). Genel olarak baklagiller buğdaygillere göre daha bol yapraklı bitkilerdir (Wilson, 1993). Aynı familya içerisinde türler arasında yaprak oranında farklılıklar olması doğaldır. Baklagiller içerisinde yonca (*Medicago* sp.) türlerinin bol yapraklı olduğu dikkat çekmektedir. Yapraklılık otun kalitesini artırdığı gibi, hayvanlar tarafından tercih edilmesini de artırmaktadır. Nitekim Bakoğlu ve ark. (1999) yaptıkları araştırmada bol yapraklı olan yonca türleri, koyun yumağı ve tüylü bromun hayvanlar tarafından tercih edilme durumunu orta-iyi olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 2. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin yaprak oranları*

Baklagiller	Yaprak Oranı (%)	Buğdaygiller	Yaprak Oranı (%)
Yonca	39.4 ab	Kılçıksız brom	18.9 e-i
Mor çiçekli geven	42.1 a	Yüksek çayır yulafı	16.3 g-i
Doğu taç otu	26.1 c-g	Çok yıllık tüylü brom	26.3 c-g
Alaca taç otu	32.5 a-d	Koyun yumağı	28.6 b-e
Şerbetçi otu yoncası	38.4 ab	Çayır arpası	16.5 g-i
Melez yonca	36.9 abc	Bataklık yem kanyaşı	22.4 d-h
Kafkas üçgülü	29.0 b-e	Dağ kelp kuyruğu	17.8 f-i
Melez üçgül	28.0 b-f	Yumrulu salkım otu	11.8 i
Ak tüylü fiğ	30.5 a-d	Yabani çavdar	16.4 g-i
Kuş fiği	34.4 abc	Kılaç	12.5 h-i
Ortalama	33.7 A	Ortalama	18.8 B

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

Buğdaygillerin ortalama kuru madde oranları (%29.9) baklagillerden (%20.4) daha yüksektir (Çizelge 3). En yüksek kuru madde oranına sahip türler buğdaygiller arasında yer almıştır. Bunlardan kılaç (%33.6), yabani çavdar (%31.5), çayır arpası (%30.3) ve dağ kelp kuyruğu (%30.3) en yüksek kuru madde oranına sahip grubu oluşturmuşlardır. En düşük kuru madde oranına sahip bitkiler baklagiller familyasından olup, sırasıyla mor çiçekli geven

(%18.3) ve doğu taç otu (%18.4)'dur. Genel olarak buğdaygillerin kuru madde oranlarının baklagillerden daha yüksek olması doku morfolojilerinden (Wilson, 1993) ve buğdaygillerin sap oranlarının fazlalığından (Çizelge 1) ileri gelmektedir. Başka araştırmacıların da hem fikir olduğu gibi otun içerisinde artan sap oranı kuru madde oranını artırmakta, fakat sindirilme oranını azaltmaktadır (Gilliland, 1997; Ammar ve ark., 1999).

Çizelge 3. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin kuru madde oranları*

Baklagiller	K. Madde Or. (%)	Buğdaygiller	K. Madde Or. (%)
Yonca	20.5 e	Kılçıksız brom	29.5 abc
Mor çiçekli geven	18.3 e	Yüksek çayır yulafı	26.3 cd
Doğu taç otu	19.4 e	Çok yıllık tüylü brom	28.3 bc
Alaca taç otu	18.4 e	Koyun yumağı	30.2 abc
Şerbetçi otu yoncası	20.4 e	Çayır arpası	30.3 abc
Melez yonca	26.6 c	Bataklık yem kanyaşı	29.0 abc
Kafkas üçgülü	19.4 e	Dağ kelp kuyruğu	30.3 abc
Melez üçgül	21.8 de	Yumrulu salkım otu	29.5 abc
Ak tüylü fiğ	19.9 e	Yabani çavdar	31.5 ab
Kuş fiği	19.6 e	Kılaç	33.6 a
Ortalama	20.4 B	Ortalama	29.9 A

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

Baklagiller ortalama %16.57 ham protein oranı ile %9.93 ham protein içeren buğdaygillerden bu yönüyle daha zengin bulunmuşlardır (Çizelge 4). Araştırmada incelenen baklagillerin ham protein oranları %15.32-18.14, buğdaygillerin %7.53-11.52 arasında değişim göstermiştir. Araştırmada Kafkas üçgülü, mor çiçekli geven ve yonca ham proteini yüksek olan türlerdir. En düşük ham protein içeriğine sahip olan türler ise buğdaygiller arasında yer alan yumrulu salkım otu, yabani çavdar, çayır arpası ve dağ kelp kuyruğudur. Daha düşük kuru madde ve dolayısıyla daha az yapısal madde ihtiva eden baklagiller proteince daha zengin bitkilerdir (Bakoğlu ve ark., 1999; Buxton ve ark., 1988; Cherney ve ark., 1997). Yaprak oranının yüksek

olması da otun ham protein oranını artırmaktadır (Ammar ve ark., 1999). Zaten bu araştırmada yaprak oranı en düşük tür olan yumrulu salkım otu, ham protein oranı sıralamasında da en sonda yer alırken, yaprak oranı en yüksek olan mor çiçekli geven ham protein oranında en yüksek ikinci bitki olarak bulunmuştur (Çizelge 2 ve 4).

Araştırmada incelenen türlerin ADF oranları %28.77-41.09, NDF oranları ise %41.55-56.71 arasında değişmiştir (Çizelge 5 ve 6). Ortalama olarak buğdaygillerin hem ADF oranları hem de NDF oranları baklagillerden daha yüksektir. Buğdaygiller arasında yabani çavdar, yumrulu salkım otu ve bataklık yem kanyaşı en yüksek ADF içeriğine sahip türler olmuşlardır. Buna karşılık en düşük ADF içerikleri mor çiçekli geven ve alaca taç otu

türlerinde tespit edilmiştir. NDF açısından ise yabani çavdar, kılaç, bataklık yem kanyaşı ve

yüksek çayır yulafı ilk sıralarda; yonca ve mor çiçekli geven son sıralarda yer almışlardır.

Çizelge 4. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin ham protein oranları*

Baklagiller	H. Protein Or. (%)	Buğdaygiller	H. Protein Or. (%)
Yonca	17.88 a	Kılçıksız brom	11.52 bcd
Mor çiçekli geven	17.96 a	Yüksek çayır yulafı	11.34 bcd
Doğu taç otu	15.32 abc	Çok yıllık tüylü brom	10.78 cd
Alaca taç otu	15.36 abc	Koyun yumağı	10.77 cd
Şerbetçi otu yoncası	16.23 a	Çayır arpası	8.72 d
Melez yonca	15.64 ab	Bataklık yem kanyaşı	11.27 bcd
Kafkas üçgülü	18.14 a	Dağ kelp kuyruğu	8.86 d
Melez üçgül	15.32 abc	Yumrulu salkım otu	7.53 d
Ak tüylü fiğ	16.70 a	Yabani çavdar	8.06 d
Kuş fiği	17.11 a	Kılaç	10.49 d
Ortalama	16.57 A	Ortalama	9.93 B

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

Çizelge 5. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin ADF oranları*

Baklagiller	ADF Oranı (%)	Buğdaygiller	ADF Oranı (%)
Yonca	34.96 a-d	Kılçıksız brom	38.74 ab
Mor çiçekli geven	28.77 d	Yüksek çayır yulafı	38.34 abc
Doğu taç otu	35.59 a-d	Çok yıllık tüylü brom	37.83 abc
Alaca taç otu	30.77 cd	Koyun yumağı	36.27 a-d
Şerbetçi otu yoncası	34.21 a-d	Çayır arpası	37.86 abc
Melez yonca	34.52 a-d	Bataklık yem kanyaşı	39.45 ab
Kafkas üçgülü	34.58 a-d	Dağ kelp kuyruğu	37.13 abc
Melez üçgül	32.95 bcd	Yumrulu salkım otu	39.54 ab
Ak tüylü fiğ	32.01 bcd	Yabani çavdar	41.09 a
Kuş fiği	32.13 bcd	Kılaç	38.94 ab
Ortalama	33.05 B	Ortalama	38.52 A

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

Hem ADF hem de NDF oranında buğdaygillerin daha fazla içeriğe sahip olduğu başka araştırmacılar tarafından da bildirilmektedir (Susmel ve ark., 1990; Paulson ve ark., 2008; Gürsoy ve Macit, 2017a ve 2017b). Bu durum öncelikle bitkilerin morfolojik özelliklerinden ileri gelmektedir. Buğdaygil otları baklagillere göre daha fazla sap içeriğine sahiptirler. Ayrıca buğdaygillerde hücre duvarlarında bulunan lifli yapıların daha fazla olması ADF ve NDF

oranlarının daha yüksek olması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. ADF ve NDF yönünden zengin olan bitkiler incelendiğinde genellikle kaba yapılı, kalın saplı ve yaprak oranları düşük türler olduğu görülmektedir. Kaba yemlerde ADF oranının %31'den düşük, NDF oranının ise %40'ın altında olması arzu edilir (Rohweder ve ark., 1978).

Çizelge 6. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin NDF oranları*

Baklagiller	NDF Oranı (%)	Buğdaygiller	NDF Oranı (%)
Yonca	44.30 cd	Kılçıksız brom	53.18 abc
Mor çiçekli geven	42.47 d	Yüksek çayır yulafı	55.59 ab
Doğu taç otu	46.64 bcd	Çok yıllık tüylü brom	51.91 abc
Alaca taç otu	50.63 a-d	Koyun yumağı	52.74 abc
Şerbetçi otu yoncası	41.55 d	Çayır arpası	54.95 ab
Melez yonca	50.61 a-d	Bataklık yem kanyaşı	55.60 ab
Kafkas üçgülü	48.27 a-d	Dağ kelp kuyruğu	54.79 ab
Melez üçgül	41.94 d	Yumrulu salkım otu	49.73 a-d
Ak tüylü fiğ	52.00 abc	Yabani çavdar	56.71 a
Kuş fiği	49.95 a-d	Kılaç	55.69 ab
Ortalama	46.84 B	Ortalama	54.09 A

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

Baklagillerin 127.3 olan nispi yem değeri (NYD), buğdaygillerin 104.7 olan NYD değerinden üstün bulunmuştur (Çizelge 7). ADF ve NDF oranları düşük, yapraklılık ve ham protein oranı yüksek olan mor çiçekli geven en yüksek NYD değerine (145.9) sahip olmuştur. Melez üçgül ve şerbetçi otu yoncası da yüksek değere sahip olan diğer türlerdir. En düşük değerler ise buğdaygil türleri arasında yabani çavdar (92.6), kılaç (98.3), bataklık yem kanyaşı (99.2) ve çayır arpası (99.7)'nda belirlenmiştir. Nispi yem değeri otların kuru madde sindirimi ve kuru madde tüketimine göre belirlenen bir indekstir. Otların ADF ve NDF oranlarının yüksek olması nispi yem değerlerini

düşürmektedir. Bu değer bitki türü, gelişme dönemi çevresel ve kültürel faktörlere göre değişmektedir (Canbolat ve Karaman, 2009; Temel ve ark., 2015; Temel, 2017; Temel, 2018). Rohweder ve ark. (1978)'ın yaptığı sınıflamaya göre bu çalışmada baklagil otları ortalama olarak birinci, buğdaygil otları ise ikinci kalite sınıfına dahildirler. Baklagiller içerisinde yer alan yonca, mor çiçekli geven, şerbetçi otu yoncası ve melez üçgül birinci sınıf yem üretmişlerdir. Buğdaygillerde ise en iyi yem değerine ikinci kalite sınıfı olarak kılçıksız brom, çok yıllık tüylü brom, koyun yumağı ve yumrulu salkım otu sahip olmuşlardır.

Çizelge 7. Araştırmada incelenen baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin nispi yem değeri*

Baklagiller	Nispi Yem Değeri	Buğdaygiller	Nispi Yem Değeri
Yonca	131.0 a-d	Kılçıksız brom	103.2 b-e
Mor çiçekli geven	145.9 a	Yüksek çayır yulafı	100.6 de
Doğu taç otu	121.8 a-e	Çok yıllık tüylü brom	108.9 a-e
Alaca taç otu	121.0 a-e	Koyun yumağı	106.5 a-e
Şerbetçi otu yoncası	141.1 abc	Çayır arpası	99.7 de
Melez yonca	115.2 a-e	Bataklık yem kanyaşı	99.2 de
Kafkas üçgülü	120.1 a-e	Dağ kelp kuyruğu	102.5 cde
Melez üçgül	142.0 ab	Yumrulu salkım otu	108.1 a-e
Ak tüylü fiğ	113.9 a-e	Yabani çavdar	92.6 e
Kuş fiği	120.5 a-e	Kılaç	98.3 de
Ortalama	127.3 A	Ortalama	104.7 B

*: Aynı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır

SONUÇ

Doğal bitki örtülerinde yetişen farklı baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin besleme değerlerinin incelendiği bu çalışmada, baklagillerin buğdaygillere göre bazı üstünlüklere sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Diğer birçok çalışmanın da hem fikir olduğu gibi baklagillerin ham protein oranları yüksek, ADF ve NDF oranları düşüktür. Bu durum ince çeperli hücrelerden oluşan dokuların fazlalığından ve yüksek yaprak oranından ileri gelmektedir. Otun besin maddesi içeriği familyalara göre değiştiği gibi aynı familya içerisinde türlere göre de çok büyük değişimler göstermektedir. Baklagiller içerisinde Kafkas üçgülü ve mor çiçekli geven kontrol olarak kullanılan yoncadan daha yüksek ham protein oranına sahip olmuşlardır. Buğdaygiller arasında ise ham protein oranı yönünden kontrol olarak kullanılan kılçıksız bromu geçen tür yoktur. Nispi yem değerleri incelendiğinde baklagillerden mor çiçekli geven, melez üçgül ve şerbetçi otu yoncası; buğdaygillerden ise çok yıllık tüylü brom, yumrulu salkım otu ve koyun yumağı kontrol türlerden üstün olmuşlardır. Ancak incelenen bu özelliklere göre ortaya çıkan sonuçların otun lezzetliliği, gerçek sindirimi, lignin ve anti besin maddeleri içeriğine göre değişebileceği unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

Ammar H, Lopez S, Bochi-Brum O, Garcia R, Ranilla MJ, 1999. Composition and *in vitro* Digestibility of Leaves and Stems of Grasses and Legumes Harvested From Permanent Mountain Meadows at Different Stages of Maturity. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 8: 599-610.

Bakoğlu A, Koç A, Gökkuş A, 1999. Erzurum Yöresi Çayır ve Meralarındaki Yaygın Bitki Türlerinin Ömür Uzunluğu, Çiçeklenmeye Başlama Tarihi ve Ot Kalitesi ile İlgili Bazı Özellikleri. *Turkish Journal Agriculture and Forestry*, 23 (4): 951-957.

Buxton DR, Anderson LC, Hallam A, 1988. Intercropping Sorghum into Alfalfa and Red Canarygrass to Increase Biomass Yield. *Journal of Production and Agriculture*, 11: 481-486.

Canbolat Ö, Karaman Ş, 2009. Bazı Baklagil Kaba Yemlerinin *in vitro* Gaz Üretimi, Organik Madde Sindirimi, Nispi Yem Değeri ve Metabolik Enerji İçeriklerinin Karşılaştırılması. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 15 (2): 188-195.

Cherney DJR, Cherney JH, Davidson AH, 1997. Characterization of Legume and Grass Residues Following *in vitro* and *in sacco* Ruminant Digestion. *Proceedings The XVIII International Grassland Congress*, June 8-17, 1997, Winnipeg and Saskatoon, Session, 17:17-23.

Çaçan E, Aydın A, Başbağ M, 2015. Bingöl Üniversitesi Yerleşkesinde Yer Alan Bazı Buğdaygil Yem Bitkilerine Ait Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 2 (2): 214-219.

Gilliland TJ, 1997. Changes Induced by Defoliation in The Yield and Digestibility of Leaves and Stems of Perennial Ryegrass (*Lolium perenne*) During Reproductive Development. *European Journal Agronomy*, 6: 257-264.

Gürsoy E, Macit M, 2017a. Erzurum İli Meralarında Doğal Olarak Yetişen Farklı Baklagil Yem Bitkilerinin Nispi Yem Değerlerinin Belirlenmesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 32: 407-412.

Gürsoy E, Macit M, 2017b. Erzurum İli Çayır ve Meralarında Doğal Olarak Yetişen Bazı Buğdaygil Yem Bitkilerinin Nispi Yem Değerleri Bakımından Karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 27 (3): 309-317.

Kacar B, İnal A, 2008. Bitki Analizleri. Nobel Yayınevi No: 1241.

Moore KJ, Cherney JH, 1986. Digestion Kinetics of Sequentially Extracted Cell Wall Components of Forages. *Crop Science*, 26: 1230-1235.

Paulson J, Jung H, Raeth-Knight M, Linn J. 2008. Grass vs. Legume Forages For Dairy Cattle. *Proceedings Minnesota Nutritional Conference*, pp: 119-133.

- Rohweder DA, Barnes RF, Jorgensen N, 1978. Proposed Hay Grading Standards Based on Laboratory Analyses for Evaluating Quality. *Journal of Animal Science* 47: 747-759.
- Susmel P, Stefanon B, Mills CR, Spangher M, 1990. Rumen Degradability of Organic Matter, Nitrogen And Fibre Fractions in Forages. *Animal Production*, 51: 515-526.
- Tan M, Menteşe Ö, 2003. Yembitkilerinde Anatomik Yapı ve Kimyasal Kompozisyonun Besleme Değerine Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 34 (1): 97-103.
- Temel S, 2017. Determination of Feed Contents of Some Wild Species Growing in the High-Altitude Grasslands. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(3): 293-298.
- Temel S, 2018. Tuzlu-Alkali Meralarda Yaygın Olarak Yetişen Çorak Çimi (*Puccinellia distans*) ve Sahil Ayırığı (*Aeluropus littoralis*) Bitkilerinin Farklı Gelişme Dönemlerindeki Besin İçeriklerinin Belirlenmesi. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 4(2): 237-246.
- Temel S, Keskin B, Yıldız V, Kır AE, 2015. Iğdır Ovası Taban Koşullarında Adi Fiğ (*Vicia sativa* L.) Çeşitlerinin Kuru Ot Verimi ve Kalite Özelliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(3): 67-76.
- Van Soest PJ, 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. 2. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *Journal the Association of Official Agricultural Chemists*, 46: 829-835.
- Wilson JR, 1993. Organization of Forage Plant Tissues. In: *Forage Cell Wall Structure and Digestibility*, H. G. Jung, D. R. Buxton, R. D. Hatfield, J. Ralph (Eds.). American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, p: 1-32.
- Yıldız N, Bircan H, 1991. Araştırma ve Deneme Metotları. Atatürk Üniversitesi Yayınları No: 697, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 305, Ders Kitapları Serisi No: 57, Erzurum, 277 s.

Farklı Dozlarda Uygulanan Azot ve Fosforlu Gübrelemenin Kinoa'nın Ot Verimi ve Kalitesine Etkisi

Süleyman TEMEL^{1*}, Neslişah ŞURGUN²

ÖZET: Kinoa genellikle insan beslenmesinde tercih edildiğinden Dünya'da ve ülkemizde yürütülen agronomik çalışmaların büyük bir kısmı tohum üretimi üzerine yapılmıştır. Dolayısıyla ot üretim amacıyla ülkemiz ekolojik koşullarında özellikle de gübreleme ilgili araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, farklı azot (N₀, N₅, N₁₀ ve N₁₅ kg da⁻¹) ve fosfor (P₀, P₃, P₆ ve P₉ kg da⁻¹) gübre seviyeleri komibanasyon halinde uygulanarak, kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nın bitki boyu (BB), kuru ot verimi (KOV), kuru ot oranı (KOO), ham protein oranı (HPO), ham protein verimi (HPV) ve doğal çözücülerde çözünemeyen lif (NDF) oranı üzerine etkilerine bakılmıştır. Araştırma, 2015 yılında Iğdır ili sulu koşullarda tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre 3 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Analiz sonucu en yüksek BB, KOV, KOO, HPO ve HPV genellikle N₁₅ dozunda, NDF oranı ise N₀'da belirlenmiştir. Fosfor dozu açısından en yüksek bitki boyu ve KOO P₆ ve P₉ dozlarında, KOV ve HPV P₉ dozunda, ham protein oranı P₃, P₆ ve P₉ dozlarında, NDF oranı ise P₀ dozunda ölçülmüştür. Önemli bulunan N x P interaksyonu açısından en yüksek kuru ot oranı N₁₀-P₉ uygulamasından, KOV ve HPV ise N₁₅-P₉ kombinasyonundan elde edilmiştir. Ayrıca regresyon analiz sonucu, artan azot ve fosfor dozu uygulaması ile KOV, HPO ve HPV arasında önemli pozitif doğrusal bir ilişki, NDF içeriği arasında ise negatif lineer bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre kinoa bitkisinde optimum verim ve kalite değerlerinin elde edilebilmesi için, sonraki çalışmalarda daha yüksek dozlarda azot ve fosforlu gübre denemelerinin yürütülmesinin uygun olacağına karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Chenopodium quinoa*, Iğdır, ot verimi, sulu koşullar, yem değeri

The Effect of Different Nitrogen and Phosphorus Doses on Hay Yield and Quality of Quinoa

ABSTRACT: Most of the agronomic studies carried out in the world and in our country have been carried out on seed production since quinoa is generally preferred in human nutrition. Therefore, there is no research about especially fertilization in ecological conditions of Turkey for the purpose of forage production. In this study, different nitrogen (N₀, N₅, N₁₀ ve N₁₅ kg da⁻¹) and phosphorus (P₀, P₃, P₆ ve P₉ kg da⁻¹) fertilizer levels were applied as a combination, and plant height (PH), dry hay yield (DHY), dry hay ratio (DHR), crude protein ratio (CPR), crude protein yield (CPY) and neutral detergent fibre (NDF) of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) were examined. The research was established in randomized blocks according to factorial design with 3 replications in Iğdır irrigated conditions in 2015. The highest PH, DHY, DHR, CPR and CPY were determined at the dose of N₁₅ and the NDF ratio was determined as N₀. In terms of phosphorus dose, the highest DHY and CPY were measured at P₉ dose, NDF ratio at P₀ dose, plant height and DHR at P₆ and P₉ doses, and crude protein ratio at P₃, P₆ and P₉ doses. In terms of N x P interaction, the highest DHY and CPY were obtained from the combination of N₁₅-P₉ while the highest DHR was obtained from the combination of N₁₀-P₉. In addition, regression analysis showed that there was a significant positive linear relationship between DHY, CPR and CPY, and a negative linear relationship between NDF content with increasing nitrogen and phosphorus doses. According to these results, in order to obtain optimum yield and quality values in quinoa, it has been decided that higher doses of nitrogen and phosphorus fertilizer experiments should be carried out in subsequent studies.

Key words: *Chenopodium quinoa*, Iğdır, hay yield, irrigation conditions, forage value

¹ Süleyman TEMEL (Orcid ID: 0000-0001-9334-8601), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

² Neslişah ŞURGUN (Orcid ID: 0000-0001-4339-0168), Iğdır İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Süleyman TEMEL, e-mail: stemel33@hotmail.com

GİRİŞ

Hayvancılığın geliştirilmesinde ve hayvansal ürünlerin artışında kaba yem kaynağı olarak ekimi yapılan yem bitkileri tarımının önemli bir yeri vardır. Arzu edilen yem bitkileri tarımının yaygınlaştırılmasında ise birim alandan daha fazla üretim sağlayan ve ekstrem çevre şartlarında yetişip, kaba yem üretimi temin edebilen tür ve çeşitler önemli bir yer tutmaktadır. Son yıllarda popüleritesi artan ve genellikle insan beslenmesinde tercih edilen kinoa bitkisi, hayvan beslenmesinde de kaba yem kaynağı olarak tercih edilen alternatif bir bitki haline gelmiştir (Tan ve Temel, 2019). Bitki düşük sıcaklık, kuraklık, toprak tuzluluğu ve asitliği gibi farklı stres koşullarında rahatlıkla yetişebilmektedir (Bhargava ve ark., 2006; Jacobsen ve ark., 2003). Ayrıca yeşil ve silo yem olarak hayvan beslenmesinde kullanılmakta (Jacobsen ve Stolen, 1993; Sigsgaard ve ark., 2008; Bertero ve Ruiz, 2010) ve ürettiği ot özellikle sığırlar tarafından sevilerek tercih edilmektedir (FAO, 1994). Çeşitlere ve uygulanan tarım sistemlerine bağlı olarak kuru ot verimleri dekara 1.566,5 kg'a kadar çıkabilmekte ve kuru madde oranları ise % 27.2-33.8 arasında değişmektedir (Tan ve Temel, 2017a). Otunun sahip olduğu ham protein içeriği ise % 13-22, kuru madde sindirilebilirliği %63-69 arasında olup, arzu edilen seviyelerdedir (Van Schooten ve Pinxterhuis, 2003). Dolayısıyla hayvanların eksik kaba yem gereksinimlerini sağlaması açısından kinoa bitkisi önemli bir potansiyel olarak görülmüştür.

Diğer taraftan birim alandan yüksek ot verimi ve kalite artışlarının alınabilmesi için bitkilerin gereksinim duyduğu besin elementlerinin karşılanması gerekmektedir (Tan, 2018). Bu da uygulanan tarım sistemlerine bağlı olarak farklı ekolojik koşullarda yapılacak gübreleme çalışmaları ile sağlanabilir. Nitekim yapılan bilimsel araştırmalar ve edinilen tecrübeler, tarım ürünlerinde verim ve kaliteyi artırmanın en kolay yollarından bir tanesinin bitkilerin gereksinim duyduğu dönemde, uygun

çeşit ve dozda verilecek gübrelemeyle sağlanabileceğini ortaya koymuştur (Kacar ve Katkat, 1999). Ancak belli orandan sonraki gübre dozu uygulamalarının ekonomik olmadığı, otu yiyen hayvanlar için toksik etki yaptığı, bitkilerde olgunlaşmanın gecikmesine ve yatmaya sebebiyet vermek suretiyle de verimlerde önemli azalmalara neden olduğu göz ardı edilmemelidir. Dolayısıyla yapılan gübreleme çalışmalarında önemli olan ekonomik seviyedeki gübre dozlarının ortaya konulmasıdır.

Genel olarak türlerin hatta çeşitlerin gübre cinsi ve miktarlarına verdiği tepki farklılık göstermektedir. Örneğin baklagiller fosforlu, buğdaygiller ise azotlu gübrelemeye daha çok gereksinim duyarlar (Açıkgöz, 2001; Tan, 2018). Chenopodium alt familyasına dahil olan kinoa bitkisi ise; büyüme ve gelişimi için her ne kadar düşük besin gereksinimine ihtiyaç duysa da, yüksek azot ve fosfor dozlarına tepkisi genellikle yüksektir (Schulte auf'm Erley ve ark., 2005; Goma, 2013). Örneğin Carlsson ve ark. (1984) kinoa bitkisine farklı dozlarda (dekara 15, 26, 47 ve 88 kg) azotlu gübre uygulaması yapmışlar, ham protein ve ot verimindeki artışların dekara 47 kg azotlu gübre uygulamasına kadar devam ettiğini, ancak sonraki azot dozlarındaki artışların etkisinin ise önemsiz olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalar kinoa'nın azotlu gübrelemeye tepkisi kadar olmasa da fosforlu gübrelemeye de tepkisinin iyi olduğunu ve dekara 8 kg fosfor dozunun yeterli olduğu ortaya konmuştur (Aguilar ve Jacobsen, 2003).

Son yıllarda Ülkemizde popüleritesi artan kinoa bitkisi ile ilgili çok sayıda agronomik çalışma yürütülmüş ve çalışmaların büyük bir kısmı tohum üretimi üzerine yapılmıştır (Kır ve Temel, 2016; Geren ve Güre, 2017; Kır ve Temel, 2017; Tan ve Temel, 2017b; Tan ve Temel, 2018). Ancak bitkinin ot üretim amacıyla yetiştiriciliğinde özellikle de besin gereksinimini ortaya koyan yürütülmüş bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile farklı azot ve fosforlu gübre dozları incelemeye alınarak,

kinoada yüksek ot verimi ve kalitesinin alınması hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma 876 m rakıma sahip kurak iklim özelliği gösteren Iğdır İli Melekli Beldesinde yürütülmüştür (390 48'06.69" K, 440 34'58.30" D). Çalışma alanı olarak seçilen Iğdır ovası her ne kadar mikroklima özelliğe sahip olsa da, bölgenin yıllık yağış miktarı çok düşük, sıcaklık, nispi nem ve buharlaşma oranı ise yüksektir. Araştırmanın yürütüldüğü dönem (Mart-Ağustos) içerisinde

bölgenin uzun yıllar ortalama iklim verileri incelendiğinde; yıllık toplam yağış miktarı, ortalama sıcaklık ve nispi nem değerlerinin sırayla 172.8 mm, 19.1 °C ve %44.1 olduğu görülmüştür. Denemenin yürütüldüğü 2015 yılı içerisinde ise yıllık toplam yağış miktarı 180.0 mm, ortalama sıcaklık 20.3 °C ve nispi nem % 66.1 olarak ölçülmüştür (MGM, 2015). Bu sonuçlara göre, deneme yılı zarfında yağış miktarı, sıcaklık ve nispi nem değerleri uzun yıllar ortalamasından daha yüksek seyretmiştir.

Çizelge 1. Iğdır İlinin uzun yıllar (1950-2014) ve 2015 yılına ait bazı iklim özellikleri *

Aylar	Yağış miktarı (mm)		Sıcaklık değerleri (°C)		Nispi nem (%)	
	UYO**	2015	UYO	2015	UYO	2015
Mart	20.6	52.0	7.2	8.5	46.1	50.8
Nisan	44.8	44.1	13.5	13.8	47.1	47.7
Mayıs	50.7	41.5	17.9	18.3	48.4	52.9
Haziran	31.7	27.8	22.9	25.1	42.3	40.0
Temmuz	15.4	0.3	26.4	28.7	40.0	33.6
Ağustos	9.6	14.3	26.4	27.2	40.7	40.7
Toplam/Ortalama	172.8	180.0	19.1	20.3	44.1	44.3

*MGM: 2015, **: Uzun yıllar ortalaması

Ekim öncesi deneme alanından toprak örnekleri alınıp (0-30 cm derinliğinden), analiz edilmiş ve araştırma sahası toprakların killi-tınlı bünye sınıfında, yüksek alkali (pH 8.3), tuzsuz (%0.1), orta kireçli (%11.6), bitkilere yararlı fosforca fakir (50.8 kg da⁻¹), potasyum yönünden zengin (110.0 kg da⁻¹) ve organik madde açısından ise fakir (%0.70) durumda olduğu görülmüştür (Kacar ve Katkat, 1999).

Çalışma, 2015 yılında Iğdır Üniversitesine bağlı Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü sulu deneme alanında tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre 3 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Araştırma kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenen 214O232 no.lu projede ot verimi açısından en yüksek verime sahip olan kinoa (*Chenopodium quinoa*)'nın "Beyaz Popülasyon" genotipi bitki materyali olarak kullanılmıştır. Bitkilerin su gereksinimleri 76 m derinliğinden çıkartılan kuyu

suyu ile sağlanmıştır. Denemede %21'lik amonyum sülfat ve %40'lık triple süper fosfat gübreleri kullanılmıştır. Çalışmada 4 farklı azot (N₀: 0 kg da⁻¹, N₅: 5 kg da⁻¹, N₁₀: 10 kg da⁻¹ ve N₁₅: 15 kg da⁻¹) ve fosfor (P₀: 0 kg da⁻¹, P₃: 3 kg da⁻¹, P₆: 6 kg da⁻¹ ve P₉: 9 kg da⁻¹) dozları 16 farklı kombinasyon halinde uygulanmış ve buna göre deneme toplam 48 parselden oluşmuştur (4 azot x 4 fosfor x 3 blok). Her bir parselde 35 cm sıra aralığında 6 sıra olacak şekilde parsel alanı 6.3 m² (3 m x 2.10 m ebadında) olarak belirlenmiştir. Denemede uygulanan azot ve fosforlu gübre dozlarının diğer parsellere etkisinin olmaması için bloklar arasında 2 m ve parseller arasında ise 1.5 m boşluk bırakılmıştır. Ekimler toprağın tavda olduğu dönemde (21 Nisan 2015) yapılmış ve dekara 200 gr tohumluk kullanılmıştır. Tohumlar, öncesinde hazırlanan tohum yatağına, 1.5-2.0 cm ekim derinliğinde markörle açılan çizilere elle ekilmiştir.

Çıkış sonrası bitkilerin su ihtiyaçları toprak su potansiyel ölçme cihazı kullanılarak, toprakta bulunan faydalı suyun %50'si tükendiği zaman yağmurlama sulama yöntemiyle yapılmıştır. Fide dönemi ve sonrasında deneme alanı içerisinde çıkan yabancı otlar elle ve çapalamayla bozkurt, yaprak biti ve toprak piresi gibi zararlılarla da insektisit kullanılarak mücadelesi yapılmıştır. Hasatlar bitkilerin çiçeklenme başlangıcında en az 5 cm anız yüksekliği kalacak şekilde orakla yapılmıştır. Hasat döneminde parsel başlarından 0.5 m ve kenarlardan da birer sıra bırakılarak, geriye kalan kısımda bitki boyu, kuru ot verimi ve kuru ot oranları belirlenmiştir (Tan ve Temel, 2017b; Yolcu, 2018). Ögütülen yem örneklerin ham protein içerikleri Mikro Kjeldahl metoduna göre (AOAC, 1997), doğal çözücülerde çözünemeyen lif oranı (NDF) ise Van Soest ve ark. (1991) tarafından geliştirilen metot kullanılarak belirlenmiştir. Son olarak kuru ot verimleri ile ham protein oranlarının çarpılması ile ham protein verimleri hesaplanmıştır.

Çalışma sonucunda elde edilen veriler JMP (5.0.1.2) istatistik paket programı kullanılarak varyans analizine tabii tutulmuş ve ortalamalar asgari önemlilik farkı testi (LSD) kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında en uygun azot ve fosfor dozlarının belirlenmesi amacıyla da veriler regresyon analizine tabii tutulmuştur. Mevcut çalışmamızda birden fazla bağımsız değişken kullanıldığından verim ve kalite parametreleri ile gübre dozları arasındaki ilişkiyi belirlemek için de çoklu regresyon analiz yöntemi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bitki boyu (cm) ve kuru ot verimi (kg da⁻¹)

Yürütülen bu çalışmada kinoa'nın bitki boyu ve kuru ot verimi üzerine azot ve fosfor dozlarının etkisi çok önemli bulunmuştur (Çizelge 2). Çizelge 2 incelendiğinde en yüksek bitki boyu (139.7) ve kuru ot verimi (2121.3 kg da⁻¹) N₁₅ azot dozu uygulamasından, en düşük değerler ise N₀ dozundan elde edilmiştir. Bu beklenen bir

sonuçtur. Çünkü azot bitkilerde vejetatif gelişmeyi artırmakta, sonuçta ise bitki boyu ve ot veriminde artışlar meydana getirmektedir (Kacar ve Katkat, 1999; Basra ve ark., 2014; Tan, 2018). Nitekim Sezer ve Yanbeyi (1997), azotun bitkide meristem hücrelerin büyüme ve gelişmesini artırarak boy artışlarına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Benzer sonuçlar kinoa bitkisi yürütülen farklı çalışmalarda da ortaya konmuş ve artan azot dozu uygulamalarına bağlı olarak bitki boylarında (El-Behri *et al.*, 1993; Popišil *et al.*, 2006; Geren ve Güre, 2017) ve kuru ot verimlerinde (Hajnal-Jafari, 2015) önemli artışlar sağlandığı rapor edilmiştir. Konu ile ilgili olarak Shams (2012), artan azot dozlarının (0, 9, 18, 27, 36 kg da⁻¹) kinoa'nın bitki boyunu arttırdığını ve en fazla boylanmanın dekara 36 kg N uygulamasından alındığını belirtmiştir. Yine yürütülen bir çalışmada dekara 4, 8, 12 ve 16 kg azot uygulaması yapılmış ve en yüksek verimlerin dekara 16 kg azot dozundan alındığı bulunmuştur (Jacobsen ve ark., 1994). Bu sonuçlar bizim bulgularımızla paralellik göstermekte olup, destekler niteliktedir.

Uygulanan fosfor dozlarına bağlı olarak kinoa bitkisinde boylanmanın 128.4 cm ile 139.2 cm arasında, kuru ot verimlerinin ise 1459.5 kg da⁻¹ ile 1955.7 kg da⁻¹ arasında değiştiği görülmüştür. Belirli bir seviye kadar artan fosfor dozu uygulamaları kinoa bitkisinin boylanmasında artışlara neden olurken, kuru ot verimi açısından ise en yüksek değerler dekara 9 kg fosfor dozu uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 2). Artan fosfor dozlarına bağlı olarak bitki boyu ve kuru ot verimlerinde artışların görülmesi, fosforun bitki gelişimi ve büyümesinde yapısal ve düzenleyici bir element olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Khasawneh ve ark., 1980; Yun ve Kaeppler, 2001). Çünkü fosfor fotosentezi olumlu yönde etkilemekte, özellikle de kuru ağırlık ve yaprak alanlarında önemli artışlara neden olmaktadır (Colomb ve ark., 2000; Assuero ve ark., 2004). Nitekim yüksek verim için fosforlu gübrelemeye

gereksinim duyulduğu ve artan fosfor dozu uygulamalarına kinoa bitkisinin iyi bir tepki verdiği rapor edilmiştir (Mujica, 1997; Aguilar ve Jacobsen, 2003; Geren ve Güre, 2017).

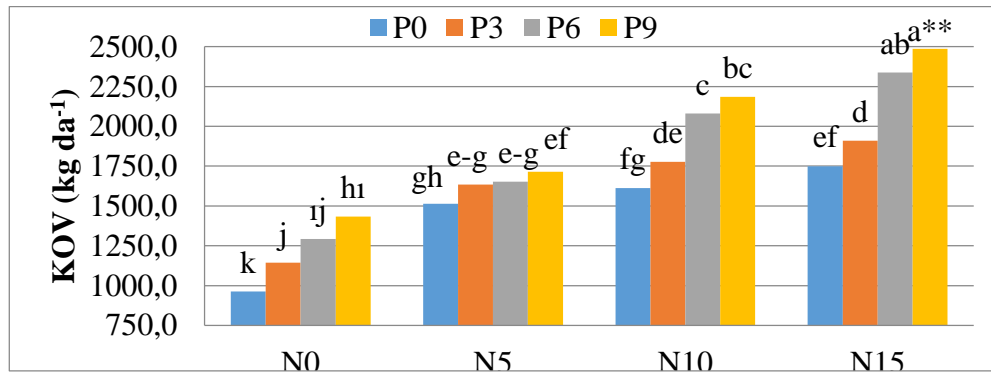
Araştırmada, azot x fosfor dozu interaksiyonu kuru ot verimi açısından $P < 0.01$ ihtimal seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 2). Buna göre maksimum kuru ot verimleri dekara 15 kg N ve 9 kg P_2O_5 uygulamasının yapıldığı parsellerden, en düşük yaş ot verimleri ise N_0P_0

kombinasyonundan elde edildiği görülmüştür (Şekil 1). Bu, kinoa bitkisinin azotlu ve fosforlu gübrelerin birlikte uygulanmasına tepkilerinin yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim tek başına fosforlu gübre uygulamasının verim üzerine çok fazla bir etkisinin bulunmadığı, fosforun olumlu etkisinin azotlu gübrelemeyle birlikte daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (De la Torre-Herrera, 2003).

Çizelge 2. Farklı azot ve fosfor dozu uygulamaları sonucu kinoa bitkisinden elde edilen ortalama bitki boyu ve kuru ot verimleri

Dozlar	Bitki boyu (cm)					Kuru ot verimi (kg da ⁻¹)				
	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.
N ₀	120.0	127.4	130.7	132.8	127.7 c	963.3	1143.8	1291.7	1434.3	1208.3 d
N ₅	127.2	137.2	138.3	139.9	135.6 b	1513.0	1634.4	1653.4	1715.7	1629.1 c
N ₁₀	130.0	134.2	139.1	141.1	136.1 b	1611.9	1776.1	2081.4	2185.0	1913.6 b
N ₁₅	136.5	137.3	142.1	143.1	139.7 a	1749.6	1909.8	2338.0	2487.7	2121.3 a
P-Ort.	128.4 c	134.0 b	137.5 a	139.2 a		1459.5 d	1616.0 c	1841.1 b	1955.7 a	
LSD (%5)	N: 3.221**, P: 3.221**, N x P: ö.d.					N: 79.860**, P: 79.860**, N x P: 159.709**				

** %1 ihtimal sınırlarında önemlidir. ^{abc} Aynı sütun ve satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($P < 0.05$).



** Farklı harfleri takip eden sütunlar arasında $P < 0,01$ ihtimal seviyesinde önemli farklılıklar vardır

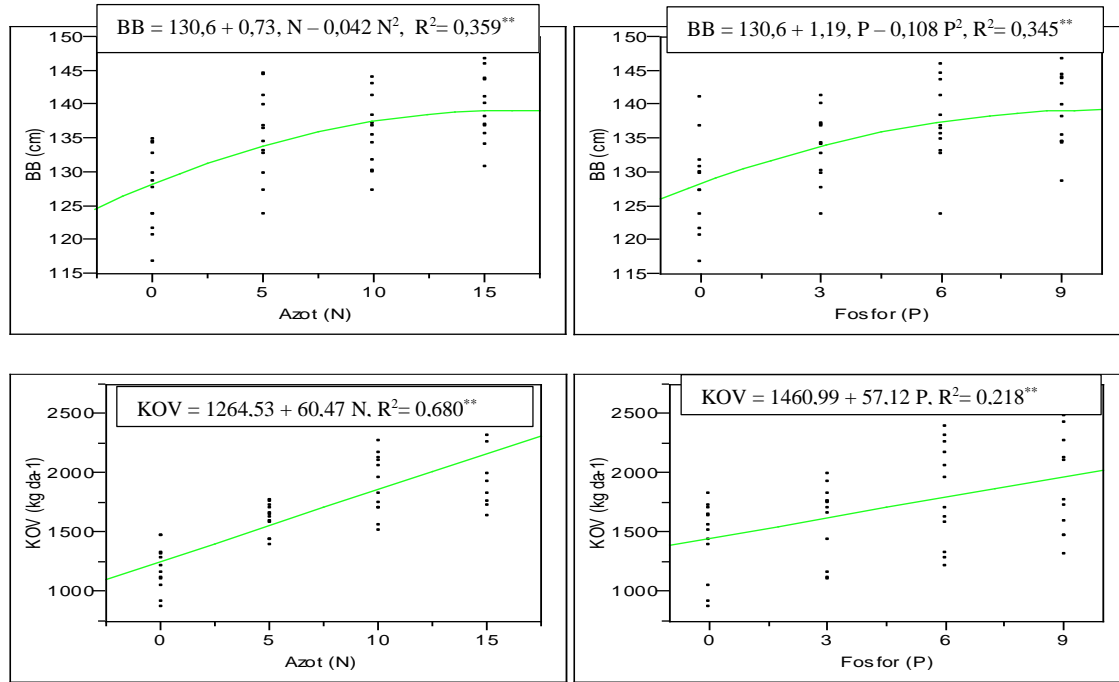
Şekil 1. Kuru ot veriminin azot (N) ve fosfor (P) dozu uygulamalarına göre değişimi

Yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre bitki boyuna azot ($R_2=0.359$) ve fosfor dozlarının ($R_2=0.345$) önemli derecede ($P < 0.01$) etki yaptığı belirlenmiş ve aralarında kuadratik bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2). Bu sonuçlara göre dekara 15 kg azot ve 9 kg fosfor dozundan sonra bitki boylarındaki artışların durağanlaştığı ve en uygun bitki boylarının bu dozlardan elde edildiği saptanmıştır.

Nitekim Hajnal-Jafari (2015) kinoa bitkisi ile yürüttükleri bir çalışma da, dekara 0, 5, 10 ve 15 kg P_2O_5 dozu uygulamaları sonucu bitkilerin sırasıyla 47.3, 56.6, 49.7 ve 42.6 cm bir boylanma gösterdiğini, ancak 5 kg P_2O_5 da⁻¹ dozundan sonra bitki boylarında düşüşlerin yaşandığını rapor etmişlerdir. Şekil 1 incelendiğinde kuru ot verimi ile azot ($R_2=0.680$) ve fosfor dozları ($R_2=0.218$) arasında anlamlı ($P < 0.01$) pozitif doğrusal bir ilişki olduğu saptanmıştır. Buna göre her iki

gübre için nerede doz artışının kuru ot verimine ait performansta bir düşüşe neden olmaya başladığı belirlenememiştir. Bu sebepten dolayı kinoa bitkisinde daha yüksek dozlarda azot ve fosforlu gübreleme çalışmalarının yapılması

gerektiği ortaya konulmuştur. Nitekim Carlsson ve ark. (1984), kinoa bitkisine verilen 15, 26, 47 ve 88 kg da⁻¹ azotun 47 kg da⁻¹'a kadar ot veriminde artış sağladığını, daha sonraki dozların ise etkisiz olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 2. Azot ve fosfor dozları ile bitki boyu ve kuru ot verimi arasındaki ilişki

Ham protein ve NDF oranı (%)

Farklı azot ve fosfor dozu uygulamalarının kinoa bitkisinin ham protein (HP) ve doğal çözücülerde çözünemeyen lif (NDF) oranı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($P < 0.01$) ve elde edilen ortalama değerler Çizelge 3'te yer almıştır.

Çizelge 3 incelendiğinde kinoa bitkisinin HP oranının %13.53-15.85, NDF oranının %48.87-52.66 arasında değişim gösterdiği ve en yüksek ham protein içeriği ile en düşük NDF oranının en yüksek azot dozu uygulamasından (N₁₅) elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 3. Farklı azot ve fosfor dozu uygulamaları sonucu kinoa bitkisinden elde edilen ortalama ham protein ve NDF oranı

Dozlar	Ham protein oranı (%)					NDF Oranı (%)				
	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.
N ₀	11.97	13.63	13.87	13.53	13.25 c	54.52	53.30	51.65	51.18	52.66 a
N ₅	13.79	14.25	14.42	14.79	14.31 b	51.72	50.91	49.54	49.62	50.45 b
N ₁₀	14.33	15.14	14.72	15.43	14.90 ab	52.85	50.85	51.35	52.94	52.00 a
N ₁₅	14.99	15.14	15.53	15.85	15.38 a	49.96	49.40	48.91	47.22	48.87 c
P-Ort.	13.77 b	14.54 a	14.64 a	14.64 a		52.26 a	51.12 ab	50.36 b	50.24 b	
LSD (%5)	N: 0.623**, P: 0.623**, N x P: ^δ .d.					N: 1.246**, P: 1.246**, N x P: ^δ .d.				

** %1 ihtimal sınırlarında önemlidir. ^{abc} Aynı sütun ve satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($P < 0.05$).

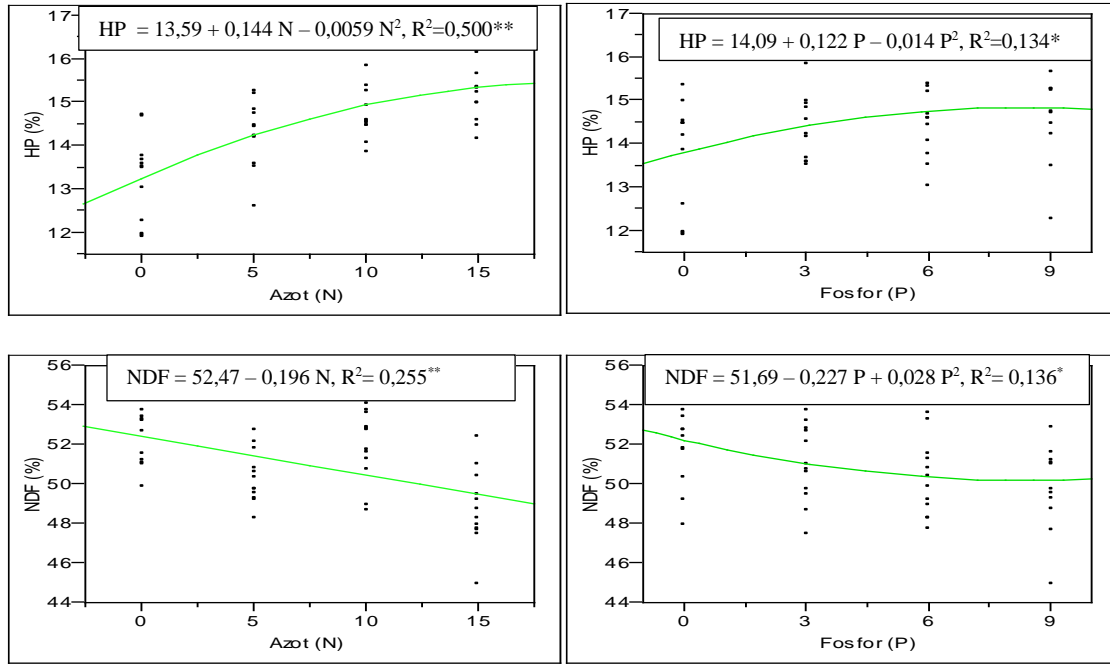
Genel olarak kaba yem kaynağı olarak kullanılan yem örneklerinde ham protein içeriğinin yüksek, NDF oranının ise düşük olması istenir. Bu araştırmada da azot dozu attıkça bitkinin HP içeriğinin arttığı, NDF oranının ise düştüğü tespit edilmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü proteinleri oluşturan aminoasitlerin bileşimden azot önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca azotlu gübreleme bitkilerde vejetatif gelişmeyi teşvik ederek, hücre içi maddelerin oranını artırmakta, yapısal karbonhidratların oranını ise azaltmaktadır (Kacar ve Katkat, 1999). Nitekim kinoa bitkisi ile yapılan bir çalışmada dekara 0, 5, 10 ve 15 kg azot dozu uygulaması yapılmış ve araştırma sonucunda uygulanan azot dozu uygulamalarına bağlı olarak sırasıyla %12.0, %13.4, %14.4 ve %15.6 ham protein değerleri alınmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, artan azot dozu uygulamalarının kinoa bitkisinin protein içeriğini artırdığını (Hajnal-Jafari, 2015) ve bu sonuçların da bulgularımızla paralellik arz ettiği görülmektedir. Yine kinoa bitkisinde yapılan bir çalışmada azotlu gübrelemeyle ham protein oranlarının arttığı ortaya konulmuştur (David *et al.* 1998).

Fosfor dozu açısından bakıldığında, en yüksek ham protein ve en düşük NDF oranlarının P₃, P₆ ve P₉ dozlarından elde edildiği görülmüştür (Çizelge 3). Nitekim fosfor bitkilerde hücre bölünmesini ve ot kalitesini artıran bir besin elementidir (Tan, 2018). Artan hücre bölünmesi ise yapısal olmayan karbonhidrat oranlarını artırmakta, yapısal karbonhidratların düzeyini ise düşürmektedir. Bu sebeplerden dolayı kinoada belirli düzeylerde uygulanan fosforlu gübreleme bitkilerin ham protein içeriğini arttırmış, NDF oranını ise düşürmüş olabilir. Konu ile ilgili olarak Yolcu (2018), 15 Nisan'da ekimini ve çiçeklenme başlangıcında hasadını yaptıkları kinoa bitkisine dekara 12.5 kg N ve 8.0 kg P₂O₅ dozu uyguladığı, araştırma sonucunda otun

%21.05 ham protein ve %31.75 oranında da NDF içeriğine sahip olduğunu rapor etmiştir. Bu sonuçlar bizim bulgularımızdan oldukça farklılık göstermiştir. Bunun da araştırmalarda kullanılan çeşit ve gübre dozlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan regresyon analiz sonucuna göre ham protein içeriği ile azot ($P<0.01$, $R_2=0.500$) ve fosforlu gübre dozu ($P<0.05$, $R_2=0.134$) uygulamaları arasında önemli quadratik bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 3). Buna göre artan azot ve fosfor dozu uygulamalarına bağlı olarak ham protein içeriğinde önce artışlar olmuş ve belirli bir gübre seviyesinden sonra bu artışlar durağan hale gelmiştir. Nitekim Kakabouki ve ar. (2014), azot gübrelemesinin kinoa bitkisinin yem kalitesini etkilediğini ve artan azot dozu uygulamasına bağlı olarak ham protein içeriğinin arttığını ve dekara 20 kg azot dozu uygulamasında durağan hale geldiğini rapor etmişlerdir. Bu sonuçlara göre kinoa bitkisinde en yüksek ham protein oranı için dekara 15.0 kg azot ve 6.0 kg fosfor dozu uygulamasının yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 3 incelendiğinde, azot dozu ile NDF oranı arasında ise istatistiksel açıdan önemli negatif doğrusal ($P<0.01$, $R_2=0.255$) bir ilişki, fosfor dozları ile NDF arasında önemli quadratik ($P<0.05$, $R_2=0.136$) bir ilişki tespit edilmiştir. Buna göre artan azot dozu uygulamalarına bağlı olarak NDF oranında sürekli bir düşüş görülmüş ve en düşük (en uygun) NDF oranının eldesi için dekara 15 kg azot dozundan daha yüksek dozlarda azotlu gübre uygulamalarının yapılması gerektiğini göstermiştir. Fosfor dozu uygulamaları açısından NDF oranı incelendiğinde, fosfor dozlarının artması ile NDF oranı önce düşmüş, sonra durağan hale gelmiş ve sonrasında ise bir miktar artmıştır. Bu verilere göre de kinoa bitkisinde dekara 6 kg fosfor dozu uygulamasının en uygun NDF oranı eldesi için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. Azot ve fosfor dozları ile ham protein ve NDF arasındaki ilişki

Kuru ot oranı (%) ve ham protein verimi (kg da⁻¹)

Farklı azot ve fosfor dozlarının uygulandığı kinoa bitkisinde kuru ot oranı ve ham protein verimi üzerine azot ve fosfor dozlarının etkisi çok önemli bulunmuştur ($P < 0.01$) (Çizelge 4). Azot dozlarına bağlı olarak kuru ot oranlarının %23.15 ile %25.75 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. N₅, N₁₀ ve N₁₅ dozlarının uygulandığı parseller istatistiki olarak aynı önem seviyesinde yer almış ve en yüksek kuru ot

oranına sahip olmuştur. Nitekim azot bitkilerde kuru madde oranını artıran önemli bir besin elementidir (Tan, 2018). Bu çalışmada da artan azot dozları kuru ot oranını arttırdığı görülmüştür. Uygulanan azot dozlarına bağlı olarak kinoa bitkisinin ham protein verimi (HPV) ise 105.2-216.7 kg da⁻¹ arasında değişmiş ve dekara 15 kg azot dozu uygulaması diğer dozlara göre daha yüksek bir ham protein verimine sahip olmuştur. En düşük HPV ise azotlu gübre uygulaması yapılmayan kontrol parsellerinden elde edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Farklı azot ve fosfor dozu uygulamaları sonucu kinoa bitkisinden elde edilen ortalama kuru ot oranı ve ham protein verimi

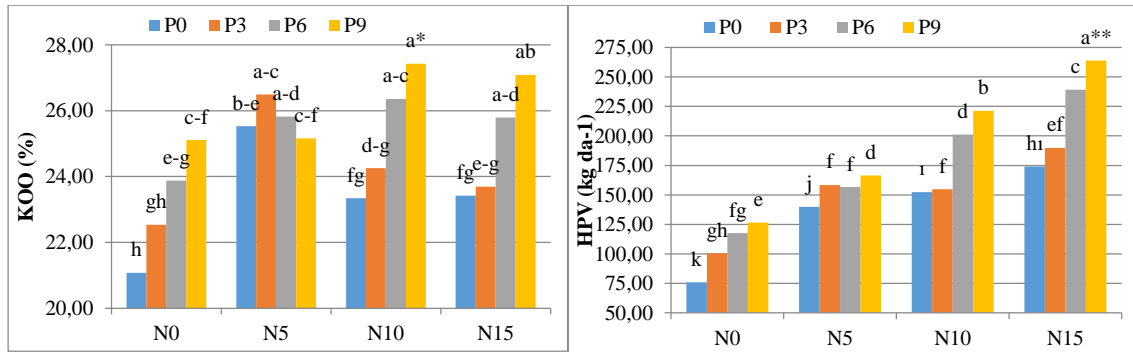
Dozlar	Kuru ot oranı (%)					Ham protein verimi (kg da ⁻¹)				
	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.	P ₀	P ₃	P ₆	P ₉	N-Ort.
N ₀	21.07	22.54	23.87	25.11	23.15 b	75.84	100.62	117.71	126.54	105.2 d
N ₅	25.53	26.49	25.83	25.16	25.75 a	139.81	158.43	156.70	166.62	155.4 c
N ₁₀	23.34	24.26	26.36	27.43	25.35 a	152.52	154.84	201.34	221.36	182.5 b
N ₁₅	23.42	23.70	25.79	27.09	25.00 a	174.02	189.78	239.06	263.89	216.7 a
P-Ort.	23.34b	24.25 b	25.46 a	26.20 a		135.5 d	150.9 c	178.7 b	194.6 a	
LSD (%5) N: 0.938**, P: 0.938**, N x P: 1.877*					N: 7.458**, P: 7.458**, N x P: 14.917**					

** ve * sırasıyla %1 ve %5 ihtimal sınırlarında önemlidir. ^{abc} Aynı sütun ve satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($P < 0.05$).

Artan azot dozu uygulamalarına bağlı olarak ham protein içeriği (Çizelge 3) ve özellikle de kuru ot verimindeki artışlar (Çizelge 2) ham protein veriminin de yüksek seviyede olmasına neden olmuştur. Nitekim Schulte auf'm Erley ve ark. (2005) dekara sıfır azot dozu uygulaması ile kıyaslandığında dekara 12 kg bir azot uygulamasının bitkiler tarafından kaldırılan azot miktarının (16.1 kg da^{-1}) nerdeyse iki kat olduğunu rapor etmişlerdir. Bu da bitkilerin protein içeriğini, ot verimini arttırmakta ve sonuçta ise dekara ham protein verimlerini yükseltmektedir. Fosfor açısından değerlendirildiğinde ise, kinoa bitkisinden elde edilen ortalama kuru ot oranları %23.34-26.20 arasında değişim göstermiş ve en yüksek oranlar P_6 ve P_9 dozlarında alınmıştır (Çizelge 4). Hiç fosfor uygulaması yapılmayan parsellerde ise elde edilen kuru ot oranları en düşük seviyede kalmıştır. Bunun da uygulanan fosforlu gübrelemelerin bitkilerde vejetatif gelişmeyi ve dolayısıyla yapısal karbonhidrat oranlarını artışımsız olmasından kaynaklanmış olabilir. Oysa

fosfor dozlarına bağlı olarak kinoa bitkisinin ham protein veriminde sürekli artışlar görülmüş ve en yüksek ham protein verimi dekara 9 kg fosfor dozu uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 4). Kinoa da HPV'nin yüksek ya da düşük çıkması, uygulanan fosfor dozlarına bağlı olarak ham protein oranı ve kuru ot verimlerinde meydana gelen farklılıklardan kaynaklanmış olabilir.

Kuru ot oranı ve ham protein verimi üzerine azot x fosfor interaksiyonunun etkisi sırasıyla %5 ve %1 seviyesinde önemli bulunmuştur (Şekil 4). En yüksek kuru ot oranı %27.43 ile dekara 10 kg azot ve 9 kg fosfor dozu uygulamasının yapıldığı parsellerden, en düşük oran ise azot ve fosfor gübrelemesi yapılmayan N_0-P_0 kombinasyonundan (%21.07) elde edilmiştir. Ham protein verimi ise en fazla ($263.89 \text{ kg da}^{-1}$) $N_{15}-P_9$ kombinasyonundan, en düşük değer ise N_0-P_0 kombinasyonundan (75.84 kg da^{-1}) elde edilmiştir (Şekil 4). Bu sonuçlar da kinoa bitkisinin kombine halinde uygulanan azot ve fosforlu gübrelemeye tepkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.



** ve * Farklı harfleri takip eden sütunlar arasında sırasıyla %1 ve %5 ihtimal seviyesinde önemli farklılıklar vardır.

Şekil 4. Kuru ot oranı ve ham protein veriminin azot ve fosfor dozu uygulamalarına göre değişimi

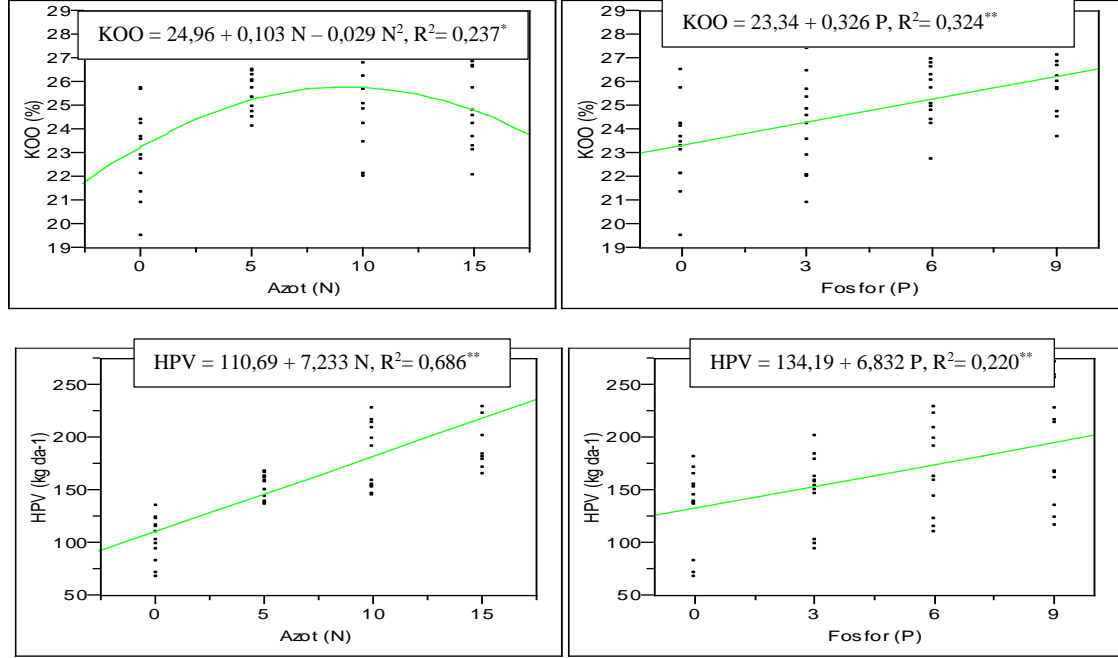
Konu ile ilgili olarak Yolcu (2018), dekara 12.5 kg azot ve 8.0 kg fosfor dozu uygulamasından $169.51 \text{ kg da}^{-1}$ ham protein veriminin alındığını ifade etmiştir. Bu oran bizim çalışmamızda elde edilen değerden oldukça düşük bulunmuştur. Oluşan bu farklılık kullanılan çeşitten kaynaklanabileceği gibi mevcut çalışmamızda kullanılan azot ve fosforlu gübre

dozlarının daha yüksek olmasından da kaynaklanmış olabilir.

Yapılan regresyon analiz sonucu, azot dozu ile kuru ot oranı arasında önemli ($P < 0.05$, $R_2 = 0.237$) ve kuadratik bir ilişki belirlenmiştir (Şekil 5). Buna göre artan azot dozu uygulamasına bağlı olarak kuru ot oranında önce artışlar, sonrasında azalmalar gerçekleşmiş ve en

yüksek kuru ot oranının ise dekara 10 kg azot dozu uygulamasından elde edildiği görülmüştür. Oysa fosfor dozu ile kuru ot oranı arasında ise önemli ve pozitif doğrusal ($P < 0.01$, $R_2 = 0.324$) bir

ilişki saptanmış (Şekil 5) ve dolayısıyla en yüksek kuru ot oranının alınabildiği uygun fosfor dozu belirlenememiştir.



Şekil 5. Azot ve fosfor dozları ile kuru ot oranı ve ham protein verim arasındaki ilişki

Yapılan regresyon analiz sonucuna göre azot ($R_2 = 0.686$) ve fosfor dozları ($R_2 = 0.220$) ile ham protein verimi arasında ise önemli pozitif doğrusal bir ilişki saptanmıştır (Şekil 5). Bu sonuçlara göre doza yanıt henüz bir tepe noktasına ulaşamadığından, ham protein verimi açısından en uygun değer ortaya konulabilmesi için artan azot ve fosfor dozu seviyeleriyle yeni denemelerin kurulması gerektiği ortaya konulmuştur.

SONUÇ

Mikroklima özelliğe sahip Iğdır sulu koşullarında yürütülen bu araştırmada en yüksek ot verimi ve kalite değerleri dekara 15 kg N ve 9 kg P uygulamasından elde edilmiştir. Ancak uygulanan azot ve fosfor dozları ile optimum verim ve kalite performansları sağlanamadığından sonraki çalışmalarda kinoa bitkisinde daha yüksek dozlarda azot ve fosforlu gübreleme çalışmalarının yapılması gerektiği ortaya konulmuştur. Ayrıca kinoa bitkisinde

azotlu ve fosforlu gübre doz uygulamalarındaki artışa bağlı olarak ot verimi ve kalite açısından önemli olan kuru ot verimi, ham protein oranı ve ham protein verimleri doğrusal bir şekilde artış göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Açıkgöz E, 2001. Yem Bitkileri (3. Baskı). Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No: 182, Bursa.
- Aguilar PC, Jacobsen SE, 2003. Cultivation of quinoa on the peruvian altiplano. Food Reviews International, 19: 31-41.
- AOAC, 1997. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. 16th ed. 3rd revision. Arlington, VA, USA. 125 p.
- Assuero SG, Mollier A, Pellerin S, 2004. The decrease in growth of phosphorus-deficient maize leaves is related to a lower cell production. Plant Cell Environment, 27: 887-895.

- Basra SMA, Iqbal S, Afzal I, 2014. Evaluating the response of nitrogen application on growth, development and yield of quinoa genotypes. *International Journal of Agriculture & Biology*, 16(5): 886-892.
- Bertero HD, Ruiz RA, 2010. Reproductive partitioning in sea level quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) cultivars. *Field Crops Research*, 118: 94-101.
- Bhargava A, Shukla S, Ohri D, 2006. *Chenopodium quinoa*. An Indian perspective. *Industrial Crops and Products*, 23:73-87.
- Carlsson R, Hanczakowski P, Kaptur T, 1984. The quality of the green fraction of leaf protein concentrate from *Chenopodium quinoa* willd. Grow at different levels of fertilizer nitrogen. *Animal Feed Science Technology*, 11: 239-245.
- Colomb B, Kinyri RJ, Debaeke P, 2000. Effect of Soil Phosphorus on Leaf Development and Senescence Dynamics of Field-Grown Maize. *Agronomy J.*, 2: 428-435.
- David JR, Gibert P, Pla E, Pétavy G, Karan D, Moreteau B 1998. Cold stress tolerance in *Drosophila*: analysis of chill coma recovery in *D. melanogaster*. *Journal of Thermal Biology*, 23: 291-299.
- De la Torre-Herrera J, 2003. Current use of quinoa in Chile. *Food Reviews International*, 19:155-165.
- El-Behri A, Patnam DH, Schitt M, 1993. Nitrogen fertilizer and cultivar effects on yield and nitrogen use efficiency of grain amaranth. *Agronomy of Journal*, 85: 120-128.
- FAO, 1994. Plant Production and Protection Series. In: Hernandez, J.E, Leon, J. (Eds.), *Neglected crops 1492 from a different perspective*. No. 26, Available at <http://www.fao.org/docrep/T0646E/T0646E00.htm> (accessed March 2014).
- Geren H, Güre E, 2017. Farklı azot ve fosfor seviyelerinin kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'da tane verimi ve bazı verim unsurlarına etkisi üzerinde bir ön araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 54 (1): 1-8.
- Gomaa EF, 2013. Effect of nitrogen, phosphorus and biofertilizers on quinoa plant. *Journal of Applied Sciences Research*, 9(8): 5210-5222.
- Hajnal-Jafari T, 2015. Yield response of quinoa to fertilization and irrigation. *Agriculture & Food*, 3: 226-233.
- Jacobsen SE, Stolen O, 1993. Quinoa- morphology, phenology and prospects for its production as a new crop in Europe. *European Journal of Agronomy*, 2: 19-29.
- Jacobsen SE, Jorgensen I, Stolen O, 1994. Cultivation of quinoa (*Chenopodium quinoa*) under temperate climatic conditions in Denmark. *Journal of Agricultural Science*, 122: 47-52.
- Jacobsen SE, Mujica A, Jensen RC, 2003. The resistance of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to adverse abiotic factors. *Food Reviews International*, 19: 99-109.
- Kacar B, Katkat V, 1999. Gübreler ve Gübreleme Tekniği. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No: 144, Vıpaş Yayın No:20, s. 531, Bursa.
- Kakabouki I, Bilalis D, Karkanis A, Zervas G, Tsiplakou E, Hela D, 2014. Effects of fertilization and tillage system on growth and crude protein content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): An alternative forage crop. *Emir Journal of Food Agriculture*, 26:18-24.
- Khasawneh FE, Sample EC, Kamprath EJ, 1980. The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA - CSSA- SSSA. 677 South Segoe Road, Madison, WI. 53711, USA.
- Kır AE, Temel S, 2016. Iğdır ovası kuru koşullarında farklı kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) çeşit ve populasyonlarının tohum verimi ile bazı tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. *Iğdır Üniv. Fen Bilimleri Enst. Derg.*, 4(6): 145-154.
- Kır AE, Temel S, 2017. Sulu koşullarda farklı kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) genotiplerinin tohum verimi ile bazı tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. *Iğdır Üniv. Fen Bilimleri Enst. Derg.*, 7(1): 353-361.
- MGM, 2015. Başbakanlık DMİ Genel Müdürlüğü Meteoroloji Bültenleri. Ankara.
- Mujica A, 1977. *Tecnologia del cultivo de la quinua*. Fondo Simon Bolivar. Ministerio de Alimentación. Zona Agraria XII. Puno: IICA, UNTA.

- Popišil A, Pospišil M, Varga B, Svečnjak Z, 2006. Grain yield and protein concentration of two amaranth species as influenced by nitrogen fertilization. *European Journal of Agronomy*, 25 (3): 250-253.
- Schulte auf'm Erley G, Kaul G, Kruse M, Aufhammer W, 2005. Yield and nitrogen utilization efficiency of the pseudocereals amaranth, quinoa and buckwheat under different nitrogen fertilization. *European Journal of Agronomy*, 22, 95-100.
- Sezer S, Yanbeyi S, 1997. Çarşamba ovasında yetiştirilen cin mısırdaki (*Zea mays* L. everta) bitki sıklığı ve azotlu gübrenin tane verimi, verim komponentleri ve bazı bitkisel karakterler üzerine etkileri. Türkiye 2. Tarla Bitkileri Kongresi, 22-25 Eylül- 128-133. Samsun.
- Shams AS, 2012. Response of quinoa to nitrogen fertilizer rates under sandy soil conditions, Proc. 13th International Conference Agronomy., Faculty of Agriculture. Benha Univ., Egypt, 9-10 September 2012, p: 195-205.
- Sigsgaard L, Jacobsen SE, Christiansen JL, 2008. Quinoa, *Chenopodium quinoa*, provides a new host for native herbivores in northern Europe: Case studies of the moth, *Scrobipalpa atriplicella*, and the tortoise beetle, *Cassida nebulosa*. *Journal of Insect Science*, 8(49): 1-4.
- Tan M, 2018. Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkileri. Erzurum Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları No: 256, Erzurum.
- Tan M, Temel S, 2017a. Studies on the adaptation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to Eastern Anatolia Region of Turkey. *Agrofor Int. J.*, 2: 33-39.
- Tan M, Temel S, 2017b. Erzurum ve Iğdır şartlarında yetiştirilen farklı kinoa genotiplerinin kuru madde verimi ve bazı özelliklerinin belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(4): 257-263.
- Tan M, Temel S, 2018. Performance of some quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) genotypes grown in different climate conditions. *Turkish J. Field Crops*, 23(2): 180-186.
- Tan M, Temel S, 2019. Her yönüyle Kinoa: Önemi, Kullanılması ve Yetiştiriciliği. İKSAD Publishing House, Ankara, Turkey. s. 182. ISBN: 978-605-7875-88-4.
- Van Schooten HA, Pinxterhuis JB, 2003. Quinoa as an alternative forage crop in organic dairy farming. *Optimal Forage Systems for Animal Production and the Environment Grassland Science in Europe*, Vol: 8.
- Van Soest PJ, Robertson JD, Lewis BA, 1991. Methods For Dietary Fibre, Neutral Detergent Fibre And Non-Starch Polysaccharides In Relation To Animals Nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74: 3583-3597.
- Yolcu S, 2018. Iğdır Yöresi Sulu Koşullarda Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Bitkisinin Ot Verimi ve Kalitesi Üzerine Ekim ve Hasat Zamanlarının Belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Iğdır.
- Yun SJ, Kaeppler SM, 2001. Induction of maize acid phosphatase activity under phosphorus starvation. *Plant Soil*, 237: 109-115.

Farklı Toprak Yönetiminin Toprağın Bazı Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Zülküf GÜNDÜZ¹

Kenan BARİK^{2*}

ÖZET: Bu araştırma, Diyarbakır ili Çınar ilçesi tarım topraklarının farklı kullanım koşullarının toprağın fiziksel özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla üç farklı şekilde kullanılan (kuru, mera, sulu) tarım alanlarının her birinde 5 örnek olmak üzere toplam 15 noktadan örnek alınmıştır. Toprak örneklerinde tekstür, pH, EC, kireç, organik madde, kütle yoğunluğu, hidrolik iletkenlik ve agregat stabilitesi analizleri yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre bölge topraklarının tekstür bakımından ağır bünyeli, organik madde içeriği yönünden toprak işlemeli tarım yapılan kuru ve sulu tarım alanlarından alınan toprak örneklerinde yetersiz, mera alanlarından alınan toprak örneklerinde ise yeterli düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Toprak örneklerinin organik madde içeriği, hidrolik iletkenlik ve pH bakımından kuru ve sulu tarım alanları arasında belirgin bir fark bulunmazken, mera alanlarından alınan örnekler arasında önemli farklar bulunmuştur. Toprakların pH değerleri hafif alkalın ve alkalın olup, bilinçsiz gübreleme ve sulama uygulamaları zamanla yöre topraklarında yüksek pH sorunu oluşturabilir. Ayrıca, toprakların kullanım durumları ile porozite, kütle yoğunluğu ve agregat stabilitesi arasında önemli ilişkiler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çınar ilçesi, farklı toprak kullanımı, toprakların fiziksel özellikleri

The Effect of Different Soil Management on Some Physical Properties of Soil

ABSTRACT: This research was carried out to determine the effect of different usage conditions of agricultural areas on physical properties of soil in Çınar district of Diyarbakır province. For this purpose, a total of 15 points were taken as 5 samples from each of the agricultural areas used in three different ways (dry, pastureland, irrigated). Texture, pH, EC, lime, organic matter, bulk density, hydraulic conductivity and aggregate stability were analyzed in soil samples. According to the findings, it was found that the region is heavily textured in terms of textures, and that the irrigated and dry agriculture areas of the cultivated agriculture were sufficient in terms of organic matter. While there was no difference between the organic and organic matter content of the soils, hydraulic conductivity and pH, there was no significant difference between dry and watery sampling points. Since the pH values of the soils are determined at the level of alkaline and alkaline levels, it can be problematic in time. Significant differences have been achieved between the use of soils and porosity, bulk density and aggregate stability.

Keywords: Çınar district, different soil uses, physical properties of soils

¹ Zülküf GÜNDÜZ (Orcid ID:0000-0002-3746-2482), Diyarbakır İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Diyarbakır, Türkiye.

² Kenan BARİK (Orcid ID: 0000-0001-8147-0458), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Erzurum, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kenan BARİK, e-mail: kbarik@atauni.edu.tr

* Bu çalışma Zülküf GÜNDÜZ'ün Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

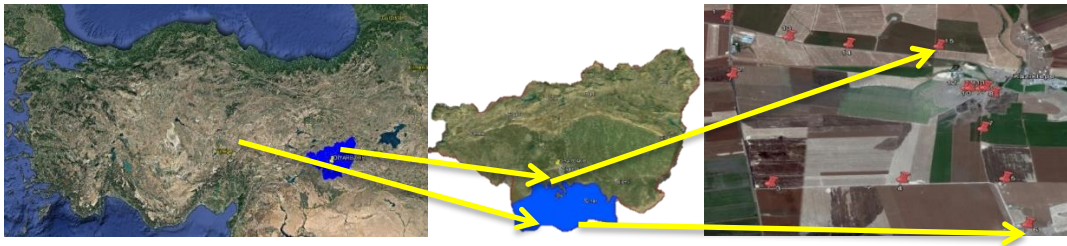
GİRİŞ

Toprak, yaşamın kaynağını oluşturması bakımından doğal ekosistemin en önemli öğelerinden birisidir. İnsanoğlunun yaşamsal fonksiyonlarındaki ve ekolojik denge içerisindeki yeri dikkate alındığında topraktan faydalanmanın sürdürülebilir bir biçimde olması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Son yüzyılda hızla artan dünya nüfusu beslenme sorunlarını da birlikte getirmiştir. Giderek şiddetlenen bu durum mevcut alanlardan daha fazla ürün almayı zorunlu kılmaktadır. Artışın en kolay yolu gübreleme uygulamalarıdır. Bu uygulamaları toprağın fiziksel özelliklerini dikkate alarak yapmak toprakların üretkenliğini artıracaktır (Barik, 2011). Tarımsal faaliyetlerden olan toprak işleme, sulama ve bitkisel üretim, toprak fiziksel özelliklerinin olumlu veya olumsuz etkilerini en belirgin bir şekilde yansıtan aktivitelerdir. Toprak işleme; enerji tüketimi, sulamada; suyun toprak içindeki dağılımı ve bitkisel üretimde; verim, toprak fiziksel koşullarının birer göstergesidir. Bitki gelişmesi açısından toprak fiziksel koşullarının uygun olmaması; toprak suyu, toprak havası, toprak sıcaklığı, kök gelişmesi ve sürgün çıkışına karşı mekanik bir engelleme ortaya çıkarır (Aksakal, 2004). Farklı toprak işleme metotlarından üst

toprağın su içeriği ve vejetasyon etkilenmektedir ve hiç işleme yapılmayan alanların su içeriği diğer kullanımlara göre daha yüksek olmaktadır (Josa ve ark., 1998). Toprak işleme ile toprakların organik madde içerikleri hızla azalmaktadır (Materechera ve Mkhabela, 2001). Buna karşın toprak organik maddesinin artırılması toprak örneklerinin agregat stabilitesini ve hidrolik iletkenlik değerlerini önemli ölçüde artırmıştır (Canbolat, 1992). Doğal bir mera olarak kullanılan alanın işlemeli tarıma açılması sonucunda toprak tekstürü kabalaşmakta ve organik karbon içeriği azalmaktadır (Zhao ve ark., 2004). Ayrıca, orman arazilerinin tarım alanına dönüştürülmesi toprakların erozyon eğilimini artırmaktadır (Evrendilek ve ark., 2004).

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma alanı olarak seçilen Diyarbakır ili Çınar ilçesi, Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yer almakta olup, 39°50' doğu boylam ve 37°32' kuzey enlemi arasında bulunmaktadır (Şekil 1). 1.952 km²'lik yüzölçümüyle coğrafi alan itibariyle Diyarbakır'ın en büyük ilçesidir. Rakımı 660 metre olan İlçenin Diyarbakır Merkezine olan uzaklığı 32 km dir (Anonim, 2018a).



Şekil 1. Araştırma alanının konumu.

Araştırma alanında kısmen Akdeniz iklimi ve kısmen de Karasal iklim tipi görülür. Diyarbakır Meteoroloji istasyonu tarafından yapılan rasat sonuçlarına göre seksen yedi yıllık ortalama sıcaklık 15.8°C ve yıllık ortalama yağış miktarı 485.7 mm'dir. İlde en soğuk ay Ocak, en yüksek sıcaklık ise Haziran, Temmuz ve

Ağustos aylarında görülmektedir. Aylık ortalama sıcaklıkların düzenli bir şekilde Ocak ayından Ağustos ayına kadar arttığı, bu aydan sonra ise tekrar Ocak ayına kadar düştüğü tespit edilmiştir. Ortalama en yüksek yağış 70.8 mm ile Aralık ayında düşmektedir (Anonim, 2018b).

Araştırmada, Diyarbakır ili Çınar İlçesinde toprak işlemeli tarımın yapıldığı sulanabilir alanlardan, kuru tarımın yapıldığı sulanamayan alanlardan ve işlemeli tarımın olmadığı mera alanlarından belirlenen 5 farklı noktadan 3 tekerrürlü olarak örnekleme yapılmıştır. Her bir noktadan 3 tekerrürlü olmak üzere 0-25 cm'lik yüzey katmanından bozulmuş ve bozulmamış toprak örnekleri alınmıştır. Her bir örnekleme noktasından 4 tekerrürlü olarak toprakların penetrasyon dirençleri arazide penetroler ile ölçülerek kaydedilmiştir. Analize hazırlanan toprak örneklerinde yapılan toprak testleri ve istatistiksel değerlendirmelerde aşağıda belirtilen analiz yöntemleri uygulanmıştır.

Toprakların tane büyüklük dağılımı (Gee ve Bauder, 1986), organik madde içeriği (Nelson ve Sommers, 1982), pH (Mc Lean, 1982), kireç (Nelson, 1982), tane yoğunluğu (Blake ve Hartge, 1986), porozite (Danielson ve Sutherland 1986), kütle yoğunluğu, agregat stabilitesi, hidrolik iletkenlik, elektriki iletkenlik ve toprak nem sabiteleri (Demiralay, 1993), analizleri yapılmıştır. Denemeden elde edilen analiz sonuçları SPSS paket programı kullanılarak çoklu karşılaştırma (Duncan) testleri %5 önem düzeyinde yapılmıştır (SPSS, 1999).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üç farklı şekilde kullanılan tarım alanlarından alınan toprak örneklerinin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de, çoklu karşılaştırma testleri Çizelge 2'de verilmiştir. Örnekleme alanından alınan toprak örnekleri killi tın, kumlu kil ve kil tekstür sınıfında olup tamamı ince bünyeli topraklardır. Toprakta bulunan yüksek kil miktarı toprağın tava gelmesini geciktirir, tarım alet ve makinalarına karşı direnci artırır ve toprak havalanmasını olumsuz etkiler (Özdemir ve ark., 2018). Ağır bünyeli bu toprakların olumsuz etkileri toprak organik maddesinin artırılmasıyla azaltılabilir. Kilin yüksek olduğu işlemeli tarım yapılan alanlarda ıslanma ve kuruma süreçlerinin

tarımsal faaliyetleri olumsuz etkileyebileceği düşünülebilir. Ayrıca hidrolik iletkenlik, kütle yoğunluğu, porozite ve agregat stabilitesi değerleri toprak tekstüründen önemli ölçüde etkilenmektedirler (Aksakal, 2004). Toprak örneklerinin ölçülen kütle yoğunluğu değerlerinin arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testinde her üç kullanım şeklinde de önemli ölçüde birbirlerinden farklı bulunmuştur (Çizelge 2). Mera olarak kullanılan alanda kütle yoğunluğu değeri normal olarak belirlenirken, işlemeli tarımın yapıldığı kuru ve sulu alanlarda oldukça yüksek belirlenmiştir. Buna göre tarım arazilerinin kullanım şeklinin toprakların kütle yoğunluğunu önemli ölçüde etkiledikleri söylenebilir (Şekil 2). Bu da arazi yönetim uygulamaları bakımından kütle yoğunluğunun önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Toprakların kütle yoğunluğu değerleri, drenaj hesaplamalarında, ıslah çalışmalarında (Braun ve Kruijne, 1994), toprakta mevcut katmanların geçirgenliğinin belirlenmesine, kök penetrasyon koşullarının belirlenmesinde (Lampurlanes ve Cantero-Martinez, 2003) önemli bir parametredir.

Arazi kullanım durumuna göre işlenen sulu alanlarda kütle yoğunluğunun mera arazilerine göre en yüksek bulunması bu arazilerde bozulan agregasyon ve gözenek karakteristiğinin bir sonucu olabilir. Bu da sulama sularının veya yağışın toprağa infiltrasyonunu önemli ölçüde etkileyecektir. Kuru tarım yapılan alanlarda ise toprak işlemenin sulu alanlara göre daha az olması nedeni ile kütle yoğunluğu değerleri mera ile sulu araziler arasında kalmıştır. Toprakların gözeneklilik durumu bakımından en düşük porozite değeri %30.94 ile sulu tarım yapılan 7 nolu örnekleme noktasında belirlenirken, en yüksek porozite değeri ise %64.26 ile 12 nolu mera alanında ölçülmüştür (Çizelge 1). Sulu tarım yapılan alanlar en düşük porozite değerini verirken mera olarak kullanılan alanlar en

yüksek porozite değerlerini vermiştir (Şekil 3). Mineral toprakların toplam gözeneklilikleri genellikle %25–60 arasında değişmektedir (Munsuz, 1982). Toprakların gözenekliliği ile sahip oldukları tekstürel bileşim, strüktürel yapı, organik madde içeriği arasında yakın bir ilişki vardır. İnce bünyeli topraklar daha yüksek bir poroziteye sahip olurken, toprakların granüler bir strüktüre sahip olmalarında porozitenin artmasına neden olmaktadır. Toprak organik maddesinin hem kütle yoğunluğunu düşürmesi, hem de yüksek agregat oluşturma eğilimleri de porozitenin artmasına neden olabilmektedir (Canbolat ve Demiralay, 1995). Mera alanından örneklenen toprak örneklerinde porozitenin

yüksek olması sahip olduğu OM içeriği ile parçalanıp ufalanmamış strüktürel yapı ile yakından ilgilidir. İşlenen alanlarda toprak işleme durumuna göre porozitede bir düşüş görülmüştür. Kuru tarım alanlarında sadece toprak işleme yapılırken sulu tarım alanlarında buna ilaveten çapalama, ikileme gibi ek toprak strüktürünü sürekli parçalayıcı işlemler ile OM nin daha fazla mineralizasyonla kaybı, porozitenin daha da düşmesine neden olmuştur. Ayrıca tarla trafiği de gözeneklilik üzerinde önemli etkiye sahiptir. Yoğun tarla trafiğine maruz kalan alanlarda gözeneklilik önemli ölçüde düşebilmektedir.

Çizelge 1. Toprak örneklerinin toplu olarak analiz sonuçları

Örnekleme Noktaları	1	2	3	4	5	6	7	8
Kullanım Şekli	Kuru	Kuru	Kuru	Kuru	Kuru	Sulu	Sulu	Sulu
Kil (%)	52.36	53.64	53.64	57.28	48.64	54.00	62.35	60.36
Tekstür Silt (%)	14.64	15.36	14.72	15.72	18.00	23.36	19.64	18.36
Kum (%)	33.00	31.00	31.64	27.00	33.36	22.64	18.01	21.28
Kütle Yoğ. (g/cm ³)	1.57	1.49	1.39	1.63	1.67	1.54	1.83	1.82
Tane Yoğ. (g/cm ³)	2.63	2.63	2.64	2.66	2.66	2.66	2.65	2.66
Porozite (%)	40.30	43.35	47.35	38.72	37.22	42.11	30.94	31.58
OM (%)	1.06	1.24	1.19	1.01	1.20	1.56	1.25	1.15
Agregat Stabilitesi (%)	3.96	6.55	4.56	7.20	26.30	11.24	15.01	27.11
EC (µmhos cm ⁻¹)	1025	1069	1191	1045	1087	1231	1106	1833
Kireç (%)	2.51	4.57	5.16	4.13	9.60	12.79	3.35	13.21
Hid. İl. (cm sa ⁻¹)	4.73	5.82	2.70	1.30	1.19	3.13	2.84	2.22
pH (1:2.5)	7.72	7.91	7.47	7.97	7.77	7.74	7.79	7.92

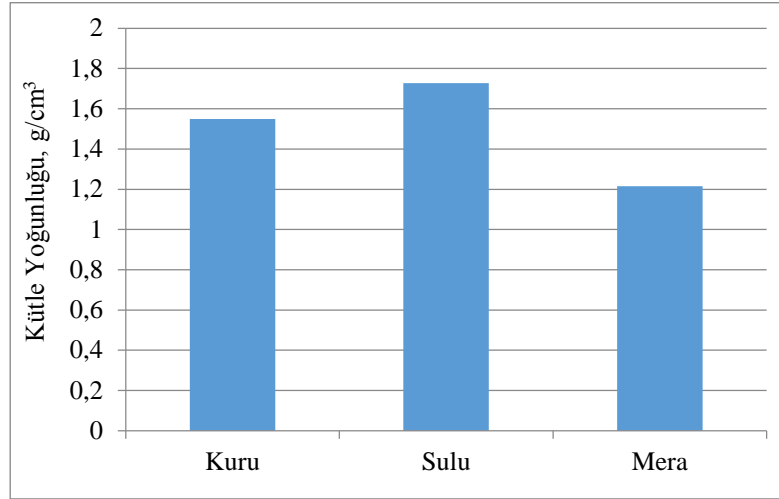
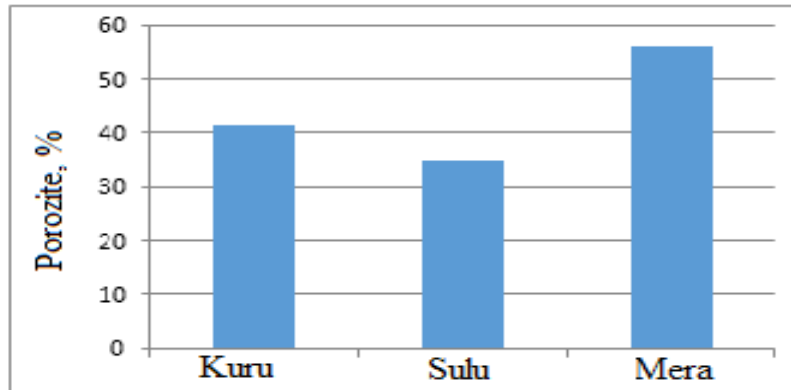
Çizelge 1' in devamı

Örnekleme Noktaları	9	10	11	12	13	14	15
Kullanım Şekli	Sulu	Sulu	Mera	Mera	Mera	Mera	Mera
Kil (%)	55.64	60.00	60.36	52.36	32.38	47.00	42.35
Tekstür Silt (%)	16.72	18.72	15.64	15.36	27.00	5.36	8.96
Kum (%)	27.64	21.28	24.00	32.28	40.62	47.64	48.69
Kütle Yoğ. (g/cm ³)	1.65	1.79	1.43	0.94	1.10	1.11	1.22
Tane Yoğ. (g/cm ³)	2.64	2.66	2.62	2.63	2.66	2.62	2.63
Porozite (%)	37.50	32.71	45.42	64.26	58.65	57.63	53.61
OM (%)	1.07	1.27	2.94	3.09	3.26	3.98	3.50
Agregat Stabilitesi (%)	12.87	14.81	45.58	35.17	42.91	38.00	45.87
EC (µmhos cm ⁻¹)	1223	1151	892	696	833	792	678
Kireç (%)	17.59	5.11	0.56	4.80	5.76	5.69	6.39
Hid. İl. (cm sa ⁻¹)	2.78	2.85	12.36	13.47	13.88	12.44	13.05
pH (1:2.5)	7.76	7.78	7.76	7.75	7.73	7.79	7.81

Çizelge 2. Toprak örnekleri ile arazi kullanım durumu arasındaki değişimler*

Kullanım	Organik Madde	Agregat Stabilitesi	Kütle Yoğunluğu	Porozite	Hidrolik İletkenlik	Kireç
Kuru	1.14±0.24b*	9.71±8.59c	1.55±0.12b	41.39±4.23b	3.15±1.93b	5.20±2.56b
Sulu	1.26±0.45b	16.21±6.35b	1.73±0.14a	34.97±4.85c	2.76±0.66b	10.41±6.35a
Mera	3.35±0.52a	43.48±7.57a	1.16±0.17c	55.91±6.68a	13.04±1.61a	4.64±2.69b

* Ortalamalar arasındaki farklar $p < 0,05$ önem seviyesinde test edilmiştir.

**Şekil 2.** Toprakların kullanım durumu ile kütle yoğunluğu değerleri arasındaki ilişki.**Şekil 3.** Toprakların kullanım durumu ile toplam porozite arasındaki ilişki.

Ölçülen toplam porozite değerlerinin arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testinde her üç kullanım şeklinde de önemli ölçüde birbirlerinden farklı bulunmuştur (Çizelge 2). Toprakların poroziteleri ile kütle yoğunluğu arasında önemli negatif bir ilişki vardır. Kütle yoğunluğu değerleri porozite ile doğrudan ilişkilidir. Kütle yoğunluğunun en düşük olduğu mera topraklarında porozite en yüksek bulunmuş, kütle yoğunluğunun en yüksek olduğu sulu tarım alanlarında ise porozite en düşük bulunmuştur.

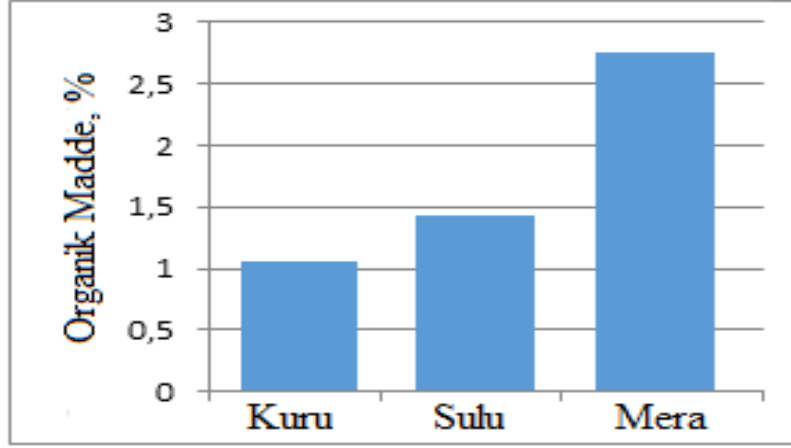
Toprakların sahip olduğu gözenek büyüklüğü dağılımı, bitki yetiştiriciliği, toprak erozyonu ve drenaj açısından önemli bir etkiye sahiptir. Toprakların toplam gözenekliliği ve iri gözeneklerin oransal miktarlarının azalması bitki köklerinin gelişimini ve yeterli havalanmayı olumsuz yönde etkilemektedir (Cannel, 1977).

Arazi Kullanım Durumu ile Organik Madde Arasındaki İlişki

Topraklara ait organik madde değerleri Çizelge 1'de, arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testi ise Çizelge 2'de

yer almaktadır. Alınan örneklerin organik madde değerleri 1.01 ile 3.98 arasında değişmektedir. Kuru tarım yapılan alanların ortalama OM değeri %1.14 iken bu değer sulu tarım yapılan alanlarda

%1.26, mera alanlarında ise %3.35 değerine ulaşmıştır (Şekil 4). Bu rakamsal değerlerden yöre topraklarının organik maddece genellikle az ve çok az olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Toprakların kullanım durumu ile organik madde arasındaki ilişki.

Araştırma bölgesi toprak örneklerinin %14.05'i çok az, %65.95'i az, %13.51'i orta, %5.41'i iyi ve %1.08'i yüksek sınıftadır. Organik madde yönünden yöre topraklarının büyük çoğunluğu (%93.5) yetersizdir. Araştırma alanında toprakların işlenme durumuna göre organik madde içerikleri değerlendirildiğinde, mera alanlarının organik madde yönünden oldukça iyi durumda olduğu gözlemlenmiştir. Toprakların arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testinde kuru ve sulu işlemeli tarım alanlarından ölçülen organik madde değerleri arasında fark bulunmazken, mera alanından alınan toprak örneklerinin organik madde değerleri kuru ve sulu alanlardan farkı önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 2). Bu durum toprak işlemenin organik maddenin mineralizasyonu üzerinde olan etkilerini açıkça ortaya koymaktadır.

Balesdent ve ark. (2000), işlenen alanlardaki organik madde seviyesinin işlenmeyen alanlardan daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Yine araştırmacı uzun süre işlenmeyen bir tarım alanı ile orman alanının kültivasyona alındığında organik maddenin hızla

düşüğünü ifade etmişlerdir. Kısaca toprağa yapılan her türlü uygulamanın organik maddeyi azalttığını belirtmişlerdir. Hillel (1982), geleneksel toprak işlemenin yabancı otların kontrol edilmesine yardımcı olduğunu, poroziteyi artırdığını ve organik maddenin toprağa karışmasını sağladığını ifade etmiştir. Dürr ve ark., (2001), ise geleneksel toprak işlemenin toprak erozyonunu artırma ve doğal toprak yapısını bozma eğiliminde olduğunu, buna karşın, işlenmeyen topraklarda erozyon zararının en az olduğunu, kök bölgesindeki suyun korunduğunu ve toprak verimliliğinin attığını ifade etmişlerdir.

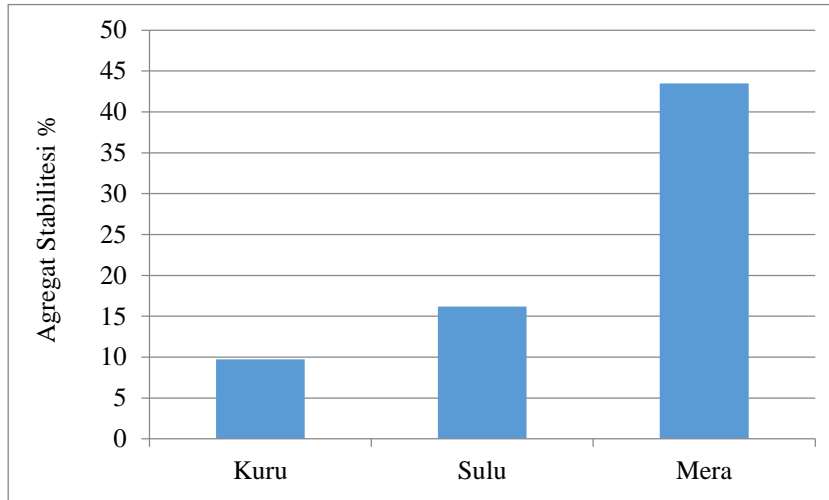
Kurak ve yarı kurak bölge topraklarında OM'nin düşük bulunması doğaldır. Ancak mera alanlarında işlenen alanlara göre daha yüksek bulunması, bu alanların işlememesine ve üzerinde dolaşan hayvanların atıklarını bu alanlara bırakmasından dolayı olduğu söylenebilir. İşlenen alanlarda ise OM nin düşük olmasının en önemli nedeni mineralizasyon olabilir (Balesdent ve ark., 2000). Genellikle topraklardaki yapısal bozulmalar çok yoğun bir şekilde işlenen topraklarda toprak organik

maddesinin azalmasından dolayı meydana gelmektedir (Grandy ve ark., 2002). Mera alanlarında OM'nin yüksek bulunması bu gibi iklim şartlarında bile organik maddenin birikebileceğinin göstergesidir.

Arazi Kullanım Durumu İle Agregat Stabilitesi Arasındaki İlişki

Toprak örneklerine ait agregat stabilitesi değerleri Çizelge 1'de, arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testi ise Çizelge 2'de yer almaktadır. En yüksek agregat stabilitesi değeri toprak işleminin yapılmadığı meradan alınan örneklerde (%55.24) görülürken en düşük değer kuru tarım yapılan alanlarda (%3.96) belirlenmiştir. Ölçülen kütle yoğunluğu değerlerinin arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testinde her üç kullanım şeklinde de önemli ölçüde birbirlerinden farkı önemli ($p<0.05$) bulunmuştur (Çizelge 2; Şekil 5). Mera alanlarından alınan örneklerde agregat stabilitesi değerlerinin yüksek olmasında sahip olduğu organik maddenin etkisi son derece önemlidir. Toprağa ilave edilen

organik materyaller toprağın agregat stabilitesini önemli derecede artırmaktadır (Canbolat, 1992; Canbolat ve Demiralay, 1995). Toprak organik maddesi primer tanelerin birbirlerine bağlanmasında en önemli rolü oynamaktadır. Toprak işleminin olmaması agregatların dağılmasına neden olmadığı için stabilitenin korunmasını sağlamıştır. İşlenen alanlarda agregat stabilitesinin sulu tarım arazilerinde kuru tarım arazilerine göre farkı önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Bu da, sulanabilen tarım arazilerinde meydana gelen ıslanma ve kuruma olaylarının agregat stabilitesini geliştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca sulu tarım arazilerinde bitki köklerinin daha fazla gelişme göstermesi hem toprağı bir arada tutmuş, hemde toprağın organik madde miktarını kuru tarım arazilerine göre daha yüksek olmasına neden olduğu için agregat stabilitesini artırmış olabilir. Kuru tarım arazilerinde ise agregat stabilitesinin en düşük olması toprak işleme uygulamalarına ve toprağa ilave edilecek bir materyalin bulunmaması ile ifade edilebilir.



Şekil 5. Toprakların kullanım şekli ile agregat stabilitesi arasındaki ilişki.

Arazi Kullanım Durumu İle Hidrolik İletkenlik Arasındaki İlişki

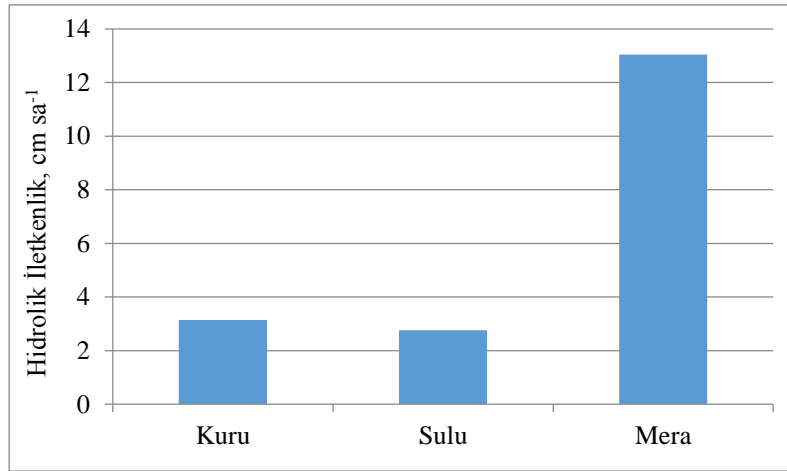
Toprak örneklerine ait hidrolik iletkenlik değerleri Çizelge 1'de, arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testi ise Çizelge 2'de yer almaktadır. Toprakların hidrolik

iletkenlik değerleri 1.19 cm sa^{-1} ile 13.88 cm sa^{-1} arasında değişmekte olup; en düşük hidrolik iletkenlik değeri kuru tarım yapılan alandan alınan örneklerde belirlenirken, en yüksek hidrolik iletkenlik değerine ise mera olarak kullanılan alanda tespit edilmiştir. Ölçülen

hidrolik iletkenlik değerlerinin arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testinde kuru ve sulu tarım yapılan alanlarda önemli bir fark bulunmazken, mera olarak kullanılan alanlardan alınan toprak örnekleri ile kuru ve sulu tarım yapılan alanlar arasında önemli ölçüde farklılıklar ($p < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 2). Toprakların arazi kullanım durumuna göre değerlendirilmesinde çoklu karşılaştırmada kuru ve sulu tarım yapılan araziler arasında fark olmamasına rağmen sulu tarım yapılan alanlarda hidrolik iletkenlik en düşük seviyede bulunmuştur (Şekil 6). Bu durum sulu tarım alanlarında kullanılan gübrelerin ve suların toprağın dispersiyonuna neden olduğu

göstermektedir. Hidrolik özellikler, topraktaki çözünme hareketini kontrol eden temel faktörlerdir. Bu özelliklerin çoğu, zaman ve mekanda oldukça değişkendir ve gözlem ölçeği, birinin diğeri üzerindeki nispi önemini etkileyebilir (Horn ve Smucker, 2005; Strudley ve ark., 2008).

Tarımsal topraklar için toprak işleme, hem yer hem de zamandaki toprak hidrolik özelliklerinin bir değişkenlik kaynağıdır (Coutadeur ve ark., 2002). Toprak işlemenin mekanik etkisi, toprak yapısını, gözenekliliği, mahsul kalıntı dağılımını ve yüzey pürüzlülüğünü değiştirir (Bormann ve Klaassen, 2008).



Şekil 6. Toprakların kullanım durumu ile hidrolik iletkenlik değerleri arasındaki ilişki.

Araştırma bölgesi toprak örneklerinin tamamının tuzsuz sınıfında olduğu tuzluluk yönünden bir sorunun olmadığı görülmektedir. He ne kadar da topraklar tuzsuz sınıfında yer alsalar da, sulu tarım yapılan alanlardaki Eİ seviyesinin yüksekliği dikkat çekmektedir. Bu durum kurak ve yarı kurak bölgelerde sulamanın dikkatle yapılması gerektiğine işaret etmektedir. Gübreleme ve sulama birlikte değerlendirildiğinde sulu tarım yapılan ve sulamaya açılacak alanlarda toprak yönetim uygulamalarının dikkatle yapılması gerekmektedir.

Analiz edilen her üç kullanım şeklindeki toprak örneklerine ait pH değerleri Çizelge 1'de

yer almaktadır. Toprakların pH değerleri 7.47 ile 7.97 arasında değişmekte olup; hafif alkalın ve alkalın sınıflarına girmektedirler (Aydın ve Sezen 1995). Toprak pH'sı besin elementleri elverişliliğini, hareketliliğini ve bitkiler tarafından alınmasını etkileyen önemli bir faktördür. Yöre toprakları pH yönünden tarımsal faaliyetler için sorun oluşturmamakla beraber tarımsal uygulamalarda uzun vadede dikkatli olunmalıdır. Özellikle yüksek pH değerine sahip topraklar üretimi sınırlandırabilir. Bazı mikro ve makro elementlerin eksikliklerine rastlanabilir. Özellikle yüksek pH değerine sahip topraklarda çinko eksikliği görüldüğünden mikro element takviyesi yapılmalı yine bu tür topraklarda fosfor

toprakta çözünmez bileşikler oluşturarak bitkiler için elverişsiz hale geçebilir. Bitki deseninde ve gübrelemede toprak pH'sı dikkate alınmalıdır. Toprak pH'sını daha da yükseltecek gübre uygulamalarından kaçınılmalıdır. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitü Müdürlüğü tarafından 4272 toprak örneği üzerinde yapılan araştırmada bölge topraklarının %93.3'ünün hafif alkalın özellikte olduğu saptanmıştır (Ülgen ve ark., 1988). Köy Hizmetleri Müdürlüğü(mülga) tarafından yapılan çalışmada ise bölge topraklarının %49.14'ünün nötr, %45.94'ünün hafif alkalın karakterli olduğu saptanmıştır (Eyüpoğlu, 1999). Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde 2523 toprak örneğinin incelendiği diğer bir çalışmada ise analizi yapılan toprakların %44.1'i nötr, % 51.8'i ise hafif alkalın özellikte olduğu belirlenmiştir (Güçdemir, 2006). Yapılan araştırmalar değerlendirildiğinde bölge toprakları önceden nötr ve hafif alkalın olarak belirlenmiş fakat zaman içerisinde toprak pH ları yükselerek alkalın sınıfı da görülmeye başlanmıştır.

Arazi Kullanım Durumu İle Toprak Örneklerinin Kireç İçerikleri Arasındaki İlişki

Toprak örneklerine ait kireç içerikleri Çizelge 1'de, arazi kullanım durumuna göre yapılan çoklu karşılaştırma testi ise Çizelge 2' de yer almaktadır. Toprakların kireç içerikleri %0.56 ile %17.59 arasında değişmekte olup; en düşük kireç içerikleri %0.56 ile merada yapılan örnekleme noktasında, en yüksek kireç içerikleri %17.59 ile sulu tarım yapılan alanda tespit edilmiştir. Bu durum sulu tarım yapılan alanlarda kullanılan gübrelerin fizyolojik bazık karakterli olmasından ve kullanılan dolgu materyalinden kaynaklanmış olabilir. Toprak örneklerinin %7'sinin çok az kireçli, %13'ünün az kireçli, %27'sinin kireçli, %40'ının orta kireçli ve %27'sinin çok kireçli olduğu belirlenmiştir. Toprakların kireç içerikleri genel olarak bitki gelişimi ve topraktaki besin

maddeleri elverişliliği açısından sorun oluşturmayacak düzeydedir. Orta ve fazla kireçli alanlarda mikro elementlerin (Fe, Mn, Zn, Cu) noksanlık sorunlarıyla karşılaşmamak için zaman zaman mikro element gübrelemesi de yapılmalıdır. Çinko noksanlığı daha çok bazık ve kireçli topraklar ile fazlaca çinkoya ihtiyaç duyan bitkilerin yetiştiği topraklarda görülür (Gadriner ve Miller, 2008). Başta fosfor olmak üzere mikro elementlerin özellikle de çinko alımının, topraktaki hareketlerinin ve bitkiler tarafından alınmasının kısıtlanabileceği buna karşı mikro element gübrelemesi ve fosfor gübrelemesinde bunun göz önüne alınması unutulmamalıdır (Atalmış, 2010).

SONUÇ

Tekstür bakımından araştırma alanı topraklarının tamamına yakını ağır bünyeli olarak belirlenmiştir. Tekstür topraklarda hem verimlilik hem de üretkenlik parametresidir. Bu nedenle toprak tekstürü tarımsal faaliyetleri yönlendirir. Toprak tekstürü diğer parametrelerle birlikte toprakların hacim ağırlığı değerlerini, porozitelerini, hidrolik iletkenliklerini, toprak işleme ve toprak nem parametrelerini önemli bir şekilde etkilediğinden işlenen topraklara doğal ve yapay organik karakterli materyaller ilave edilerek, tarımsal faaliyetlerde neden olabileceği olumsuz etkilerinin giderilmesi söz konusu olabilir.

pH yönünden; araştırma alanı toprakları hafif ve orta alkalın reaksiyonludur. pH nın yüksek olduğu alanlar işlenen tarım alanlarıdır. Geçmişte yapılan çalışmalara göre toprakların pH değerleri giderek yükselmiştir. Bu durum tarımsal üretimde olumsuzluklara neden olabilir. Bu alanlarda toprağa uygulanacak gübrelerin fizyolojik asit karakterli gübre olması hem gübre etkinliğini artıracak hem de toprakların pH'sının daha da yükselmesine engel olacaktır. Bu nedenle yörede doğru bir gübreleme planlamasına acilen başlanmalıdır.

Araştırma alanı topraklarının %97.84'ü tuzsuz, %2.16'sı ise hafif tuzlu sınıfına girmektedir. Toprak örneklerinde tuzlulukla ilgili bir sorun bulunmasa da, ileriki yıllarda sulanan ve sulamaya açılacak alanlarda yüksek buharlaşmadan dolayı dikkatli olunmalı, aşırı ve bilinçsiz uygulamalardan kaçınılmalıdır. Yapılacak kültürel ve teknik hatalar ileride tuzluluk problemlerinin ortaya çıkmasına neden olabilir.

İlçede tarımsal alanlarının ağırlıklı bölümünü tahıl ekili alanlar oluşturmaktadır. Ürün rotasyonu yapılmadan arka arkaya aynı ürünler yetiştirildiğinden topraktan sürekli aynı bitki besin maddeleri kaldırılmakta ve toprak yorgunluğu ortaya çıkmaktadır. Toprak işlemeli tarım alanlarında bitki münavebesi dikkate alınmalı ve münavebede baklagillere mutlak surette yer verilmelidir.

Sulama, yörede tarımsal üretimin artırılmasında, ikinci ürün yetiştirilmesinde ve ürün deseninin çeşitlendirilmesinde son derece önemli olup, sulamaya açılacak alanlarla ilgili sulama projeleri hızla hayata geçirilmelidir. Ancak yöre topraklarının genel olarak ağır bünyeli ve işlenen arazilerde hidrolik iletkenliğin düşük ve hacim ağırlığının yüksek olması, sulama planlamalarında dikkate alınması gereken önemli özelliklerdendir. Karşılaşılan tüm bu olumsuzluklara karşı en kolay ve ekonomik çözüm yolu, toprak organik maddesinin artırılması gözükmektedir.

KAYNAKLAR

- Aksakal EL, 2004, Toprak Sıkışması ve Tarımsal Açıdan Önemi, Atatürk Üniv.Ziraat Fak. Derg. 35 (3-4). 247-252.
- Anonim, 2018a. Çınar Belediyesi www.cinar.bel.tr
- Anonim, 2018b. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü verileri.
- Atalmış AM, 2010. Diyarbakır İli Ergani İlçesi Topraklarının Bazı Özellikleri ve Verimlilik Potansiyeli Üzerine Bir Araştırma. Atatürk Üniv. Fen Bil. Ens.Yük. Lis. Tezi. Erzurum.
- Aydın A, Sezen Y, 1995. Toprak Kimyası Laboratuar Kitabı. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Ders Yay No: 174. Erzurum.
- Balesdent J, Chenu C, Balabane M, 2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. Soil & Tillage Research. Vol. 53. Pp: 215-230.
- Barik K, 2011. Ahır Gübresi ve Pancar Küspesi İlavesinin Toprağın Bazı Özelliklerine Olan Etkisi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.. Vol.42 (2). pp:133-138
- Blake GR, Hartge KH, 1986. Particle Density in Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods (Ed. A. Klute). American Society of Agronomy. Madison. Wisconsin. USA.
- Bormann H, Klaassen K, 2008. Seasonal and land use dependent variability of soil hydraulic and soil hydrological properties of two Northern German soils. Geoderma. Vol:145 (3-4). pp:295-302.
- Braun HMH, Kruijne R, 1994. Soil Conditions. Chapter 3. H.P. Ritzema (Ed.). Drainage Principles and Applications. Publication 27. International Inst. for Land Recl. and Improvement (ILRI). The Netherlands.
- Canbolat M, 1992. Toprağa Organik Materyal İlavesinin Toprağın Organik Maddesi, Agregat Stabilitesi Ve Geçirgenliği Üzerine Etkileri Atatürk Üniv._Ziraat Fak.Der. 23 (2). 113-123.
- Canbolat M, Demiralay İ, 1995. Organik Materyal İlave Edilmiş Toprakların Agregat Stabilitesi, Briket Hacim Ağırlığı ve Kırılma Değeri Arasındaki İlişkiler. Türkiye Toprak İlmi Derneği Toprak ve Çevre Sempozyumu. Cilt II. Yayın No: 7. ss: A-116 A-124. Ankara.
- Cannel R, 1977. Soil Aeration and Compaction in Relation to Root Growth and Soil Management. Apply Biol. 2:1-86.
- Coutadeur C, Coquet Y, Roger-Estrade J, 2002. Variation of hydraulic conductivity in a tilled soil. European Journal of Soil Science 53(4):619 – 628.
- Danielson RE, Sutherland PL, Klute A, 1986. Porosity. Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 443-461.
- Demiralay İ, 1993. Toprak Fiziksel Analiz Yöntemleri. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları. Erzurum. 111-120

- Dürr C, Aubertot JN, Richard G, Dubrulle P, Duval Y, Boiffin J, 2001. Simple: a model for simulation of plant emergence predicting the effects of soil tillage and sowing operations. *SSS of America J.* Vol:65. pp.414-423
- Evrendilek F, Çelik İ, Kılıç S, 2004. Changes In A Soil Organic Carbon And Other Physical Soil Properties Along Adjacent Mediterranean Forest. And Cropland Ecosystems In Turkey. *Journal Of Arid Environ.* 59:743- 752.
- Eyüpoğlu F, 1999. Türkiye Topraklarının Verimlilik Durumu. Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü. Toprak Ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları. Genel Yayın No:220. Ankara.
- Gadriner DT, Miller RW, 2008. *Soils in Our Environment.* 11th Ed.. Pearson Hall. Upper Saddle Hill. NJ.USA.
- Gee GW, Bauder JW, 1986. Particle Size Analysis. In: *Methods of Soil Analysis. Part A.* Klute (ed.). 2 Ed.. Vol. 9 nd . Am. Soc. Agron.. Madison. WI. pp: 383-411.
- Grandy AS, Porter GA, Erich MS, 2002. Organic Amendment and Rotation Crop Effects on the Recovery of Soil Organic Matter and Aggregation in Potato Cropping Systems. *SSS of America Journal.* 66. pp. 1311-1319
- Grerup UF, Brink DJ, Brunet J, 2006. Land use effects on soil N, P.C and pH persist over 40-80 years of forest growth on agricultural soils. *Forest Ecology and Management* 225:74-81.
- Güçdemir İH, 2006. Türkiye Gübreler ve Gübreleme Rehberi. T.C. T.K.B. TAGEM Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları Genel Yayın No:231. Teknik Yayınlar No: T.69. Ankara.
- Herrick JE, Jones TL. 2002. A dynamic cone penetrometer for measuring soil penetration resistance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1320-1324
- Hillel D, 1982. *Introduction to Soil Physics.* Academic Press Inc.. San Diego. California.
- Horn R, Smucker A, 2005. Structure formation and its consequences for gas and water transport in unsaturated arable and forest soils. *Soil Till. Res.* 82 (1). pp: 5-14
- Josa R, Valero J, Alborna S, 1998. Influence of cultivation system and the relief on the water content of the Ap horizon of land subject to different use. *Nutrient Cycling in Agroecosystems.* 50. 283-285. Nedherlands.
- Lampurlanes J, Cantero-Martinez C, 2003. Soil bulk density and penetration resistance under different tillage and crop management systems and their relationship with barley root growth. *Agron. J.* 95 (3) pp. 526-536.
- Materchera SA, Mkhabela TS, 2001. Influence of land-use on properties of a ferralitic soil under low external farming in southeastern Swaziland. *Soil and Tillage Research* 62:15-25.
- McLean EO, 1982. Soil pH and Lime Requirement. *Methods of Soil Analysis Part2. Chemical and Microbiological Properties Second Edition.* Agronomy. No: 9 Part 2. Edition P: 199-224.
- Munsuz N, 1982. Toprak-Su İlişkileri. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yay.:728. Ders Kitabı:221. Ankara Üniv. Basımevi.
- Nelson RE, 1982. Carbonate and Gypsum. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties Second Ed.* Argon. N:9. 2. Ed. P:191-197.
- Nelson DW, Sommers LE, 1982. Organic Matter. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties Second Ed.* Argon. N:9. 2. Ed. P:574-579.
- Özdemir N, Öztürk E, Durmuş Kop ÖT, 2018. Organik Düzenleyici Uygulamalarının Yapay Yağış Koşullarında Toprakların Bazı Fiziksel Özellikleri ve Toprak Kaybı Arasındaki İlişkiler Üzerine Etkileri. *Turk J Agric Res.* Vol. 5(3). pp: 191-200
- SPSS, 1999. *SPSS for Windows.* Release 10.0.5.. SPSS Inc.. USA.
- Strudley MW, Green TR, Ascough JC, 2008. Tillage effects on soil hydraulic properties in space and time: State of the science. *Soil and Tillage Research.* Vol:99(1). pp:4-48
- Ülgen N, Yurtsever N, 1988. Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi. Toprak ve Gübre Araş.Enst. Yay. No:151. Ank.
- Zhao WZ, Xiao HL, Liu ZM, Li J, 2004. Soil Degradation And Restoration As Affected By Land Use Change In The Semiarid Bashang Area. Northern China. *Catena.*

Zavot İneklerde Laktasyon Eğrisi Özelliklerine Bazı Çevresel Faktörlerin Etkisi

Sadrettin YÜKSEL^{1*}

ÖZET: Bu araştırmada Ardahan İli Alagöz Köyü'nde yetiştirilen Zavot sığırların laktasyon eğrisi özellikleri ve laktasyon devamlılık dereceleri belirlenmiştir. Laktasyon eğrisi tipleri ve şekillerinin belirlenmesinde Gamma Fonksiyonu, $Y_t=At^b e^{-ct}$ parametreleri kullanılmıştır. Değerlendirilen laktasyon kayıtlarının %7.6'sı atipik laktasyon eğrisi karakterinde çıkmıştır. Bu eğrilerin %16.6'sı azalan, % 83.3'ü konkav eğri özelliği göstermiştir. Atipik eğrilerin verim yılı ve hayvan yaşına göre dağılımı Khi-kare (X^2) testi ile belirlenmiş ve bu faktörlerin alt gruplarından bağımsız dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Verim yılının laktasyon yükseliş eğimi (b), laktasyon devamlılık (S), pik verim (Y_{max}) ve pike ulaşma süresi (T_{max})'e etkisi önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. A-b, A- Y_{max} , A- T_{max} , b-c, b-S, b- Y_{max} , c- Y_{max} ve S- T_{max} unsurları arasında istatistiki olarak önemli ($P<0.05$) korelasyon tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zavot sığırı, Laktasyon eğrisi parametreleri, Laktasyon devamlılık

The Effect of Some Environmental Factors on Lactation Curve Traits in Zavot Cows

ABSTRACT: In this research, lactation curve characteristics and persistence grades of Zavot cattle were determined reared in Alagöz Village in Ardahan. Gamma curve parameters, $Y_t=At^b e^{-ct}$, were used for the shape and type of lactation curve. The 7.6% of lactation curve were atypical. The curves is characteristic 16.6% decreasing and 83.3% concave. Distribution of atypical curves was tested with Khi-square (X^2), and found subgroups of factors independently. The effect of yield year was significant ($P<0.05$) on associated with the inclining slope lactation (b), persistency (S), peak yield (Y_{max}) and time in peak (T_{max}). It was found correlation significant ($P<0.05$) among A-b, A- Y_{max} , A- T_{max} , b-c, b-S, b- Y_{max} , c- Y_{max} ve S- T_{max} .

Keywords: Zavot cattle, Lactation curve parameters, Persistence

¹ Sadrettin YÜKSEL (Orcid ID: 0000-0003-4478-8605), Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar: Sadrettin YÜKSEL, e-mail: sadrettin71@hotmail.com

GİRİŞ

Doğumu takiben başlayan süt salgılaması, belli bir seyir izledikten sonra tedricen azalarak sonlanır. İneğin kuruya çıkmasıyla son bulan sağılma dönemine laktasyon periyodu, bu dönemi şekillendiren grafiğe de laktasyon eğrisi denilmektedir (Akbulut ve Emsen, 1994). Laktasyon eğrisi birçok faktörün etkisiyle (Biswal ve ark., 2017) azalan (down-hill), iç bükey (b, c negatif) ve normal eğri (parametreler pozitif) gibi değişik şekiller alabilir. Eğrinin biçimi laktasyon süt miktarını belirlediği için ekonomik değer arz eder. Farklı matematiksel fonksiyonlarla açıklanan laktasyon eğrisinin, dalgalanma göstermeyen tipi, daha az kesif yeme ihtiyaç duyulması, ekonomik ve etkili yemlemeye imkan vermesi, genç ve yaşlı inekler için eşit iş gücü gerektirmesi, daha az stres ve fizyolojik yüke maruz bırakması, üreme ve metabolik hastalıklara yakalanma riskinin azalması gibi avantajlarından dolayı (Akbulut, 1990) tercih edilmektedir.

Pik verim seviyesine ulaşan bir ineğin süt verimini bu seviyeye yakın düzeyde sürdürebilmesine laktasyon devamlılığı, direnme gücü veya dayanma gücü denilmektedir. Laktasyon devamlılığı, anormal bir laktasyon seyirinden olumsuz olarak etkilenebilmektedir (Goel ve Tomar, 1984). Bu sebeple bir ineğin normal bir verimle laktasyona başlayıp, makul bir laktasyon devamlılığı sürecinin ardından, yavaş bir seyirle kuruya çıkması etkin bir üretim faaliyetine fırsat vermektedir (Madsen, 1975; Akbulut, 1990). Farklı çevresel faktörler ön planda tutularak yerli ve kültür ırkı ineklerin laktasyon seyri değerlendirilmiştir (Madalena ve ark., 1979; Gahlot ve ark., 1998; Jingar ve ark., 2014). Değişik modellerin uygulandığı bu çalışmalar farklı koşullara sahip alanlarda yetiştirilen, özellikle, yerli hayvan ırkları için önem arz etmektedir.

Türkiye’de Kars ve Ardahan yörelerinde yaygın olarak yetiştirilen Zavot sığırlar, yetiştiricilikte süt yönü biraz daha ön plana çıkan, ancak bu konularda üzerinde çalışma bulunmayan kombine verimli bir ırktır.

Bu çalışmada, Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü (TAGEM) tarafından desteklenip Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü (DATAE) tarafından yürütülen Evcil Hayvan Genetik Kaynaklarının Korunması ve Sürdürülebilir Kullanımı Projesi kapsamında koruma altında olan Zavot ırkı sığırların laktasyon eğrisi şekli, laktasyon eğrisi parametrelerinin tahmini ve laktasyon devamlılık değerinin tespiti amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hayvan Materyali ve Sürü İdaresi

TAGEM’in koordine edip, DATAE’nün yürüttüğü “Evcil Hayvan Genetik Kaynaklarının Korunması ve Sürdürülebilir Kullanımı Projesi” kapsamında Ardahan İli Alagöz Köyünde yetiştirilen Zavot ırkı inekler araştırmanın hayvan materyalini oluşturmuşlardır. Yaş, kondisyon, bakım ve besleme şartlarına bağlı olarak 180-220 gün arası sağım periyoduna sahip olan ineklere ait 394 laktasyon kaydı üzerinde çalışılmıştır. Hayvanlar, kış aylarında ahırlarda, yaz döneminde ise meralarda otlatılarak beslenmişlerdir. İlave yemleme ve konsantre yem kullanımı hemen hemen hiç yoktur.

Sürü Tanzimi ve Gruplandırma

Araştırmada verim yılı ve hayvan yaşı varyasyon kaynağı olarak ele alınmıştır. Sürünün önemli bir diliminde, bakım-besleme yetersizliği, uygun boğa temini güçlüğü, aşım zamanı kontrolsüzlüğü gibi bazı nedenlerden dolayı, ilk buzağılama yaşı ve iki buzağılama arası sürenin uzadığı gözlemlenmiştir. Böylece hayvan yaşı ile laktasyon sayısı rakamsal olarak bir doğrusallık göstermemiştir. Bu doğrultuda 2014-2015 yıllarında sağımları yapılan inekler

yaşlarına göre, 3-5 yaş arası I. grup, 6-8 yaş arası II. grup, 9-11 yaş arası III. grup ve 12 + yaş IV. grup biçiminde gruplandırılmışlardır.

Süt Kontrollerinin Yapılışı

Yörede doğumlar, genellikle, Şubat ayı itibariyle başlayıp, Mart ayı sonuna kadar yoğun olarak devam etmektedir. Bu süreçte yalnızca buzağılar emzirilmekte herhangi bir sağım işlemi yapılmamaktadır. Mevcut araştırmada 15 Şubat tarihinden sonra doğuran inekler dikkate alınmıştır. Süt kontrolleri Mart ayından başlamak üzere her ayın 25'inde sabah-akşam olmak üzere günde iki defa yapılmıştır. Böylelikle, günde iki sağım esasına göre eşit olmayan aralıklarla yapılan aylık verim kontrolleri metodu izlenmiştir.

Gamma Fonksiyonunun (Wood Modeli) Uygulanışı

Laktasyon eğrilerinin şekli ve bu eğrilere ait parametreleri belirlemede Gamma Fonksiyonu (Wood, 1967) uygulanmıştır.

$$Y_t = at^b e^{-ct}, \quad (1)$$

Burada, Y_t : t. gündeki laktasyon süt verimini, a: laktasyonun başlangıç değeri, b: laktasyonun yükseliş eğimi, c: laktasyonun iniş eğimini ve e: tabii logaritma tabanını göstermektedir. Modele ait a, b ve c katsayıları çoklu regresyon analizi ile hesaplanmış (Draper ve Smith 1966), bu işlemde SPSS-20 istatistik paket programı kullanılmıştır. Varyasyon gruplarındaki değişim laktasyon eğrisi parametrelerinin her birinde ki değişimin ne kadarını açıkladığını belirlemek için belirleme katsayısı (R^2) değerleri hesaplanmıştır.

Ağırlıklı regresyon uygulanarak Gamma Fonksiyonu ile elde edilen katsayılarla hesaplanan pik verime ulaşma süresi,

$$T_{\max} = \left(\frac{b}{c}\right) \quad (2)$$

pik süt verimi,

$$Y_{\max} = a \left(\frac{b}{c}\right)^b e^{-b} \quad (3)$$

formülleriyle hesaplanmıştır.

Laktasyon eğrisi tipleri eğriye ait A, b ve c parametrelerinin aldığı işarete göre sınıflandırılmıştır (Shimizu ve Umrod, 1976). Her üç parametrenin pozitif işaretli olduğu eğri tipik, b ve c parametrelerinin negatif olduğu eğri iç bükey (konkav) ve b negatif, c parametresinin pozitif olduğu eğri ise azalan eğri (down-hill) olarak adlandırılmıştır. Tipik ve atipik eğri tiplerinin varyasyon kaynaklarına göre dağılımları Khi-kare (X^2) testi ile belirlenmiştir.

Laktasyon Devamlılık Tespitinde S Yönteminin Uygulanışı

Yöntem, gamma fonksiyonu esasına dayalı olarak geliştirilmiştir (Wood, 1967).

$$S = -(b+1) \ln(c) \quad (4)$$

S: laktasyon devamlılığını, b: laktasyonun yükseliş eğimini, c: laktasyon eğrisinin iniş eğimini göstermektedir.

İstatistiksel Analizler

Laktasyon eğrisi parametreleri Doğrusal Olmayan Regresyon Analizi, laktasyon devamlılık değeri ise modele ait parametrelerle oluşturulan analitik formüllerle tespit edilmiştir. Tespit edilen parametrelere yıl ve inek yaşı gibi varyasyon kaynaklarının etkisi Genel Linear Model kapsamında varyans analizi ile belirlenmiştir. Bu analizin tanımlanmasında aşağıdaki matematik model kullanılmıştır.

$$Y_{ij} = \mu + Y\mathcal{S}_i + Y_j + (Y\mathcal{S} \times Y)_{ij} + e_{ij} \quad (5)$$

Modelde, Y_{ij} : i'inci yaş, j'inci yıl için gözlem, μ : genel ortalama, $Y\mathcal{S}_i$: i'inci yaşın etkisi ($i = 1, \dots, 4$), Y_j : j'inci yılın etkisi ($j=2014, 2015$), $(Y\mathcal{S} \times Y)_{ij}$: i. yıl, j. Yaşın interaksiyon değeri, e_{ij} : genel hata değerlerini göstermektedir. Bu işlemler SPSS-20 paket program ile gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Laktasyon Eğrisi Tiplerinin Yıllara ve Yaş Gruplarına Göre Dağılımı

Laktasyon eğrisi tiplerinin yıllara ve hayvan yaş gruplarına göre dağılımı Çizelge 1'de verilmiştir. Değerlendirmeye alınan 394 laktasyon kaydının 30 (%7.6)'u atipik eğri özelliğinde olduğu belirlenmiştir. Bu eğri

tiplerinin 5'inin (%1.26) azalan, 25'inin ise (%6.34) iç bükey olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen süt miktarı, genetik ve çevresel faktörlerden etkilenen laktasyon eğrisinin izlediği yola bağlıdır. Çevresel faktörler, süt ineklerinin genetik potansiyel etkinliğini, böylece laktasyon eğrilerinin şeklini değiştirebilmektedir (Jeretina ve ark., 2013).

Çizelge 1. Tipik ve atipik laktasyon eğrilerinin yıllar ve yaş gruplarına göre dağılımı

Faktörler	Atipik eğri oranı		Toplam atipik eğri dağılımı	Tipik eğri oranı A, b, c (+)	Genel toplam	X ²
	b (-), c (+) Down-hill	b ve c (-) Konkav				
Verim Yılı						
2014	4	17	21 (%9.4)	202 (%90.5)	223	0.957
2015	1	8	9 (%5.2)	162 (%94.7)	171	1.241
Toplam	5 (%16.6)	25 (%83.3)	30 (%7.6)	364 (%92.3)	394	2.198^{ös}
Yaş grupları						
1	-	1	1 (%2.0)	47 (%97.9)	48	1.923
2	2	8	10 (%8.1)	112 (%91.8)	122	0.055
3	2	3	5 (%5.9)	79 (%94.0)	84	0.302
4	1	13	14 (%10.0)	126 (%90.0)	140	1.053
Toplam	5	25	30 (%7.6)	364 (%92.3)	394	3.333^{ös}

ös: istatistiksel olarak önemsiz, X²: Khi-kare test sonucu

Bu araştırmada %7.6 olarak tespit edilen atipik eğri oranı, İsviçre Esmerleri, İsviçre Esmeri x DAK melezleri ve Siyah Alaca inekler için sırasıyla % 36.6, 42.6 ve 32.1 olarak bildirilmiştir (Akbulut, 1990). Shimizu ve Umrod, (1976) Siyah Alaca ineklerde azalan karakterdeki eğrilerin toplam laktasyon eğrileri içindeki payının %32 oranında olduğunu, Congleton ve Everett, (1980) laktasyon eğrilerinin %19.1'inin negatif b değerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi İşletmesi Sığırcılık Şubesinde yetiştirilen Esmer, Esmer x Doğu Anadolu Kırmızısı melezi ve Siyah Alaca (Akbulut ve Emsen, 1994) ırklarda azalan (down-hill) karakterde olan laktasyon eğrilerinin oranının %45.8, Esmer ineklerde (Kaygısız ve ark., 2003) ise %38 olarak bildirilmiştir. Diğer bir araştırmada Sarı Alaca ineklerin (Kaygısız, 1999) %42 oranında atipik eğri özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmada, yapılan

Khi-kare analizine göre, atipik eğrilerin yıl ve hayvan yaşına bağlı olarak değişim göstermediği tespit edilmiştir. Ancak yıllar içinde 2015 yılında daha az sayıda, yaş grupları içinde ise 12+ yaş grubunda daha yüksek oranda atipik laktasyon tipi gözlemlenmiştir.

Gamma Fonksiyonu (Wood Modeli) İle Tespit Edilen Laktasyon Eğrisi Parametrelerine Değişik Çevresel Faktörlerin Etkisi

Wood Modeline göre belirlenen laktasyon eğrisi parametrelerine varyasyon kaynaklarının etkisini gösteren varyans analiz sonuçları Çizelge 2'de, en küçük kareler ortalamaları Çizelge 3'te verilmiştir. Yapılan istatistiki analizde verim yılı bakımından başlangıç değeri (A) ve iniş eğimi (c) parametrelerinin varyasyon göstermediği (P>0.05), laktasyon yükseliş eğiminin (b) ise önemli (P<0.05) derecede farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Wood Modeline göre belirlenen laktasyon eğrisi parametrelerine ait F değerleri

Varyasyon Kaynağı	Laktasyon eğrisi özellikleri						
	SD	A	b	c	S	Y _{max}	T _{max}
Verim yılı	1	5.631	0.616*	0.002	8.121*	205.40*	751.59*
İnek yaş grubu	3	5.066	0.052	0.000	0.745	24.50	133.66
HKO	308	7.725	0.113	0.001	1.422	64.81	167.07
R ²		0.034	0.031	0.015	0.037	0.039	0.039

*: P<0.05

Bu konuda literatürde farklı sonuçlar bildirilmiştir. ANOVA test sonuçlarına göre tespit edilen değerler, Esmer ineklere ait A ve b (Yüksel ve Yanar, 2009a), Siyah Alaca ineklere ait A ve c (Atashi ve ark., 2009) parametrelerden farklı, c parametreleriyle (Yüksel ve Yanar, 2009a) ve b parametreleriyle (Atashi ve ark., 2009) ise benzer bulunmuştur. Değişik genotiplere (Akbulut, 1990) ve Siyah Alacalara (Tekerli, 1996) ait başlangıç değeri (lnA) ve iniş eğimi (c) ile verim yılı arasındaki etkileşim bu araştırma sonuçlarıyla benzerlik, b parametresi ise farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrshire ve Holstein ırkı ineklerin saf ve melezleri (Batra, 1986), yerli ırklar ile egzotik ırkların melezleri (Madalena ve ark., 1979) ve Sahiwal ırkı ineklere (Rao ve Sundaresan, 1979) ait laktasyon eğrisi parametre tahmin sonuçları ve eğri şekli araştırma materyali araştırma hayvanlarına ait sonuçlardan yapısal farklılıklar göstermiştir.

A, b ve c parametrelerine ait en küçük kareler ortalaması 2014 yılında sırasıyla 7.00, 0.277 ve 0.008, 2015 yılında 6.70, 0.376 ve 0.013 olarak bulunmuştur. Her iki yıl için tespit edilen en küçük kareler ortalaması Atashi ve ark., (2009) tarafından bildirilen A ve b parametrelerine ait genel ortalamalardan yüksek, c parametresi ise düşük bulunmuştur. Verim yılına ait A değerinin yerli ırk ineklerde (Biswal ve ark., 2017) ve Siyah Alacalarda ki (Tekerli, 1996) sınırlarının araştırma bulgularını kapsadığı, farklı işletme koşullarındaki Siyah Alacalara ait (Rekik ve ark., 2003) A ve c parametrelerinin araştırma bulgularından yüksek, b parametrelerinin ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Esmerlere (Yüksel ve Yanar, 2009a) ait b ortalamalarının bu araştırmaya ait

bulgularından yüksek, c parametresinin ise yakın değerde olduğu bulunmuştur.

Süt miktarındaki azalmaya karşı laktasyon devamlılık derecesi (S) yıllar arasında önemli (P<0.05) derecede farklılık göstermiştir. Bu varyans analizi test sonuçları, Esmer ineklerde (Yüksel ve Yanar, 2009b), Siyah Alaca ineklerde (Tekerli, 1996) ve farklı genotipteki sağmal ineklere (Akbulut, 1990) ait değerlerden farklı, Siyah Alaca (Atashi ve ark., 2009) ineklere ait değerlerle benzer bulunmuştur. 2014-2015 yılları için laktasyon devamlılık değerine (S) ait en küçük kareler ortalamaları sırasıyla 5.56-5.92 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Siyah Alaca ineklerde mevsimler (Tekerli ve ark., 2000; Khalifa ve ark., 2018), farklı işletmeler (Rekik ve ark., 2003), farklı rasyonlar (Darej ve ark., 2012) ve Esmer ineklerde verim yılı (Yüksel ve Yanar, 2009a) için tespit edilen değerlerden düşük bulunmuştur.

Laktasyon devamlılık değeri veya indeksi, ırk, laktasyon özellikleri ve kullanılan matematik model (Zurwan ve ark., 2017) gibi farklı faktörlere bağlı olarak tahmin edilmektedir. Yüksek laktasyon devamlılık değeri, süt üretiminde yavaş bir azalış oranı ile, düşük laktasyon devamlılık değeri ise hızlı bir azalış oranı ile ilişkilendirilir (Jingar ve ark., 2014). Bu azalışın aylık %7 (Val-Arreola ve ark., 2004) oranında olması makul olarak kabul edilmektedir.

Bu araştırmada, laktasyon süt verim unsurlarından Y_{max} ve T_{max} ölçütleri yıllar arasında varyasyon göstermiştir (P<0.05). Tespit edilen bu ANOVA test sonuçları Esmerlere (Yüksel ve Yanar, 2009a), Siyah Alacalara (Tekerli ve ark. 2000; Atashi ve ark., 2009;

Atashi ve ark., 2013) ve Sahiwal ırkı ineklere (Rao ve Sundaresan, 1979) ait bulgularla uyumlu bulunmuştur. 2014 ve 2015 yılları için Y_{max} 'a ait en küçük kareler ortalaması sırasıyla 15.4 kg ve 17.2 kg, T_{max} 'a ait değerler ise sırasıyla 26.1 gün ve 29.6 gün olarak tespit edilmiştir. Y_{max} 'a ait bulgular Siyah Alaca ineklerde, mevsimler (Tekerli ve ark., 2000; Atashi ve ark., 2013; Torshizi, 2016), farklı rasyonlar (Darej ve ark., 2012), farklı işletme koşulları (Rekik ve ark., 2003) ve verim yılı (Tekerli, 1996) için tespit edilen değerlerden düşük, Esmer ineklerde (Yüksel ve Yanar, 2009a) ve farklı genotipe sahip ineklerde (Akbulut, 1990) verim yılı için tespit edilen değerlerden ise yüksek bulunmuştur. Diğer yandan T_{max} değerine ait bulguların birçok araştırma bildirişlerinden (Tekerli, 1996; Yüksel ve Yanar, 2009a; Atashi ve ark., 2013; Torshizi, 2016; Khalifa ve ark., 2018) düşük olduğu, Darej ve ark., (2012)'in bildirişleriyle ise uyumlu olduğu bulunmuştur.

Parametrelerdeki toplam değişimin kurulan en küçük kareler modeliyle açıklanabilen kısmını ifade eden belirleme katsayısı (R^2) ve HKO değerlerinin ANOVA test sonuçlarına göre varyasyon göstermedikleri tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde R^2 değeri A, b, c, S, T_{max} ve Y_{max} için sırasıyla 0.034, 0.031, 0.015, 0.037, 0.039, 0.039 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar

farklı laktasyon sıraları (Jingar ve ark., 2014), farklı varyasyon kaynakları (Rao ve Sundaresan, 1979; Tekerli ve ark., 2000; Atashi ve ark., 2009) ve farklı matematik modeller (Olohari ve ark., 1999); Nasri ve ark., 2008) için tespit edilen bildirişlerinden düşük bulunmuştur.

Süt sığırlarında laktasyon eğrilerinin şeklini etkileyen genetik yapı, buzağılama periyodu, beslenme, çevre şartları, laktasyon sırası, mevsim, buzağılama yaşı ve hayvanın sağlığı gibi birçok faktör bulunmaktadır (Macciotta ve ark., 2006; Biswal ve ark., 2017). Hayvan yaşı bu faktörlerden biri olarak, özellikle geç gelişen inekler için önem arz eden faktör olarak görülmektedir. Zira bu hayvanlarda ilkinde buzağılama yaşı ve buzağılama arası süre uzamakta böylece laktasyon sayısı ile hayvan yaşı doğrusal bir seyir izlememektedir.

Bu çalışmada, laktasyon parametreleri (A, b, c), persistensi (S) ve laktasyon verim unsurları (Y_{max} , T_{max}) bakımından inek yaş grupları arasında varyasyon görülmemiştir ($P>0.05$). Tespit edilen ANOVA test sonuçları (Çizelge 2) Siyah Alaca (Tekerli ve ark., 2000), Esmer (Yüksel ve Yanar, 2009a, Yüksel ve Yanar, 2009b) ineklerin laktasyon sırasına ait A, b ve c parametreleri ile benzer, S, Y_{max} ve T_{max} ölçütlerinden farklılık göstermiştir.

Çizelge 3. Wood Modeline göre belirlenen laktasyon eğrisi parametrelerine ait en küçük kareler ortalaması ve standart hataları

Varyasyon Kaynağı	N	Bağımlı Değişkenler						
		A	b	c	S	Y_{max}	T_{max}	
Verim Yılı	2014	184	7.00±0.24	0.27±0.02	0.008±0.003	5.56±0.10	15.4±0.7	26.1±1.1
	2015	132	6.70±0.25	0.37±0.03	0.013±0.003	5.92±0.10	17.2±0.7	29.6±1.1
İnek yaşı grupları	1. yaş	37	6.55±0.46	0.35±0.05	0.013±0.005	5.94±0.19	16.3±1.3	30.1±2.1
	2. yaş	98	6.82±0.28	0.29±0.03	0.008±0.003	5.66±0.12	16.1±0.8	27.9±1.3
	3. yaş	69	7.25±0.33	0.34±0.04	0.013±0.004	5.66±0.14	17.0±0.9	26.1±1.5
	4. yaş	112	6.76±0.29	0.30±0.03	0.011±0.003	5.70±0.12	15.7±0.8	27.3±1.3

Esmer, Esmer x Doğu Aandolu kırmızısı, Siyah Alaca inekler (Akbulut, 1990) ve Siyah Alaca (Atashi ve ark., 2009; Darej ve ark., 2012, Atashi ve ark., 2013) ineklerle yürütülen başka araştırmalarda laktasyon eğrisi parametreleri ve

laktasyon unsurları için tespit edilen değerlerin bu araştırma sonuçlarından farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Laktasyon başlangıç değeri (A) yaş gruplarına göre sırasıyla 6.55, 6.82, 7.25 ve 6.76

olarak bulunmuştur. 1. yaş grubu nispeten daha düşük, 3. yaş grubu ise en yüksek değere sahip olmuştur. Bu durumun 3. yaş grubundaki ineklerin büyüme ve gelişmelerini tamamlamış ve yetiştirici tarafından en fazla itina gösterilen hayvanlar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırma sonuçları Orman ve ark., (2000) tarafında yürütülen Güney Anadolu Kırmızısı ineklerin, 1. laktasyon değerleri hariç, diğer değerlerinden düşük bulunmuştur. Diğer yandan, tüm laktasyonlar bazında, Siyah Alaca (Tekerli ve ark., 2000; Atashi ve ark., 2009; Darej ve ark., 2012; Atashi ve ark., 2013) ineklerden yüksek, Karan Fries (Jingar ve ark., 2014) ve Esmer, Simmental, Siyah Alaca (Jeretina ve ark., 2013) ineklerden ise düşük bulunmuştur.

B parametresi yaş grubu sırasına göre 0.35, 0.29, 0.34 ve 0.30 değerindedir. 1. yaş grubunun en dik eğime sahip olduğu, bu grubu çok yakın bir seyirle 3. grubun izlediği tespit edilmiştir. Sonuçlar bölgenin yetiştiricilik pratikleriyle uyum halindedir. 1. yaş grubundaki hayvanlar sağım tecrübesi ve meme gelişimi bakımından diğerlerine nazaran daha geridedir. 3. yaş grubunun ise yetiştiricilik eksikliklerinden dolayı hızlı bir yükseliş eğimine sahip olduğu düşünülmektedir. Araştırmaya ait bulgular, Güney Anadolu Kırmızısı (Orman ve ark., 2000), Siyah Alaca (Darej ve ark., 2012; Jeretina ve ark., 2013), Karan Fries (Jingar ve ark., 2014) ve farklı genotipteki (Akbulut, 1990) ineklere ait laktasyon sırası değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Laktasyon iniş eğimi (c) yaş gruplarına göre sırasıyla 0.013, 0.008, 0.013 ve 0.011 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada yükseliş eğimi dik olan yaş grubunun iniş eğiminin de dik olduğu görülmüştür. Bu durum 1. grup için beklenen bir sonuçtur. Güney Anadolu Kırmızısı (Orman ve ark., 2000) ve Siyah Alaca (Jeretina ve ark., 2013; Atashi ve ark., 2013) ineklerin bu

araştırma sonuçlarından daha düşük eğime sahip oldukları görülmüştür.

Laktasyon devamlılık değeri en küçük kareler ortalaması yaş gruplarına göre sırasıyla 5.94, 5.66, 5.66, 5.70 olarak bulunmuştur. 1. yaş grubunda belli bir üstünlük gözlemlenmiştir. Bu sonucun genç hayvanların olumsuz çevre şartlarından daha az etkilenmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bulgular, Yüksel ve Yanar, (2009a) ve Akbulut, (1990) tarafından Esmer ineklerin, Tekerli ve ark., (2000), Darej ve ark., (2012), Atashi ve ark., (2013) tarafından Siyah Alaca ineklerin laktasyon sırası için tespit ettikleri değerlerden düşük bulunmuştur.

Laktasyon süt verim unsurlarından Y_{max} 'ın en küçük kareler ortalaması inek yaş grubuna göre sırasıyla 16.3, 16.1, 17.0 ve 15.7 kg olarak bulunmuştur. Yapılan analizlerde 3. yaş grubunun en yüksek, 4. yaş grubunun ise en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. Pik verime ulaşma süresi (T_{max}) ise yaş gruplarına göre 30.1, 27.9, 26.1, 27.3 gün değerinde sıralanmıştır. Bu unsur bakımından en kısa sürenin 3. yaş grubunda, en uzun sürenin 1. yaş grubunda olduğu görülmüştür. Y_{max} ' ait bulgular Akbulut, (1990), Atashi ve ark., (2013) tarafından 3+ laktasyon dönemleri için yapılan bildirişlerden düşük bulunmuştur. Bu her iki çalışmada T_{max} değerinin, araştırma bulgularıyla benzer şekilde, ilk laktasyonda daha uzun olduğu görülmüştür. Esmer, Simmental ve Siyah Alaca ırklarının birinci laktasyonlarında Y_{max} değerlerinin düşük, T_{max} ' in ise daha yüksek olduğu (Jeretina ve ark., 2013) Esmerlerde (Yüksel ve Yanar, 2009b) ise T_{max} değerinin araştırma sonuçlarına yakın olduğu tespit edilmiştir.

Araştırmada Gamma Fonksiyonu ile tahminlenen parametreler ve süt verim unsurları arasındaki fenotipik korelasyon değerleri çizelge 4'te verilmiştir. Yapılan analizde başlangıç değeri (A) ile yükseliş eğimi (b) arasında orta-

düşük düzeyli pozitif ve istatistiksel olarak önemli ($P<0.01$) bir ilişki tespit edilmiştir. Benzer sonuç A parametresi ile Y_{max} ve T_{max} değerleri arasında da gözlemlenmiştir ($P<0.05$). Bu değerlere ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0.200, 0.148 ve 0.110 olarak bulunmuştur. Tekerli ve ark., (2000), Rekik ve ark., (2003), Atashi ve ark., (2009) araştırma bulgularıyla benzer bildirişlerinde bulunmuşlardır. Ancak bu üç araştırmada, bulgularımızdan farklı olarak, A-

b ve $A-T_{max}$ arasındaki korelasyon katsayısının yönü negatiftir. Ayrıca, araştırma sonuçlarından farklı olarak, buzağılama mevsimi için bu ölçütler arasında istatistiksel olarak önemsiz ve negatif yönlü korelasyonlar tespit edilmiştir (Torshizi, 2016; Saghanezhad ve ark., 2017). Laktasyon yükseliş eğimi (b) ile c (orta-düşük), S (orta) ve Y_{max} (orta-yüksek) derecesinde istatistiksel olarak önemli ($P<0.01$) korelasyon bulunmuştur.

Çizelge 4. Laktasyon eğrisi parametreleri ve verim unsurları ve arasındaki korelasyon değerleri

	A	b	c	S	Y_{max}
b	0.200**				
c	0.070	0.266**			
S	0.072	0.455**	-0.012		
Y_{max}	0.148**	0.601**	0.288**	-0.033	
T_{max}	0.110*	0.019	-0.070	0.215**	-0.059

** : $P<0.01$, *5: $P<0.05$

B parametresinin c, S ve Y_{max} ile anlamlı korelasyona sahip olması önemlidir. Zira laktasyon iniş eğimi (c), ve laktasyon devamlılık (S) unsurları laktasyon eğrisinin şeklini ve süt verimini önemli ölçüde belirleyen parametrelerdir. Atashi ve ark., (2009) benzer sonuçlar elde etmiştir. Rekik ve ark., (2003), Tekerli ve ark., (2000) araştırma bulgularıyla kısmen benzer (b x Y_{max} negatif), Saghanezhad ve ark., (2017), Torshizi, (2016) ise farklı sonuçlar elde edilmişlerdir. Laktasyon iniş eğimi (c) ile Y_{max} arasında ve S ile T_{max} arasında orta-düşük derecede anlamlı ($P<0.05$) korelasyon bulunmuştur. Tekerli ve ark., (2000), Rekik ve ark., (2003), Atashi ve ark., (2009) benzer, Torshizi, (2016), Saghanezhad ve ark., (2017) ise farklı sonuçlar bildirmişlerdir.

SONUÇ

Yörede bakım besleme, aşım ve sürü yönetimi gibi yetiştiricilik işlemleri mevcut çevresel şartlar ve yöre alışkanlıkları doğrultusunda yapılmaktadır. Çayır ve meralar gibi mevcut kaba yem kaynakların değerlendirilme zorunluluğuna ilaveten

geleneksel uygulamaların da yönlendirmesiyle sürü yönetimi, aşım ve sağım işlemleri belli usullerde gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle hayvanlarda aşım işlemi, beklenildiği gibi sabit yaşlarda yapılamamakta, yapılmış olsa da sağlıklı sonuçlar alınamamaktadır. Böylece ilk laktasyona başlama yaşı gecikmekte ve laktasyon sırası ile hayvan yaşı arasında doğrusal bir ilişki oluşmamaktadır. Yerli sığır ırklarının büyüme ve gelişme işleminin daha uzun bir süre gerektirmesinin de bunda payı vardır.

Zavot sığırını, bakım, besleme ve bazı yetiştiricilik noksanlıkları yaşayan bir ırktır. Bu şartlar altında belli bir oranda atipik laktasyon eğrisi özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Diğer yandan birbirlerini doğrudan etkileyebilen faktörler arasında, özellikle b ile S, pozitif korelasyonun olması önemlidir. Yapılan bu çalışmada sütü yönetim sistemlerinde birtakım değişikliklerin, Zavot ırkının laktasyon seyrini ve süt verimini büyük ölçüde değiştireceği kanaati hasıl olmuştur.

KAYNAKLAR

- Akbulut Ö, 1990. Atatürk Üniversitesi Tarım İşletmesinde Yetiştirilen Esmer, İleri Kan Dereceli Esmer Melezleri İle Siyah Alaca Sığırların Süt Verim Özellikleri ve Laktasyon Eğrisi Parametrelerine Etkili Faktörler. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Akbulut O, Emsen H, 1994. Esmer, Esmer Melezi (Esmer x DAK) ve Siyah Alaca Sığırların Erzurum Şartlarında Laktasyon Eğrisi Parametreleri ve Süt Veriminin Devamlılık Derecesi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 25 (3): 327-343.
- Atashi H, Zamiri M J, Akhlaghi A, Dadpasand M, Sayyadnejad MB, Abdolmohammadi AR, 2013. Association Between the Lactation Curve Shape and Calving Interval in Holstein Dairy Cows of Iran. Iranian Journal Veterinary Research, 14 (2): 88-93.
- Atashi H, Moradi Sharbabak M, Moradi Shahrabak H, 2009. Environmental Factors Affecting the Shape Components of the Lactation Curves in Holstein Dairy Cattle of Iran. Livestock Research for Rural Development 21, Issue 5, May.
- Batra TR, 1986. Comparison of Two Mathematical Models in Fitting Lactation Curves For Pureline and Crossline Dairy Cows. Canadian Journal Animal Science, (66): 405-414.
- Biswal S, Thirunavukkarasu M, Venkataramanan R, Serma Saravana Pandian A, 2017. Factors Influencing Lactation Curve Parameters in Dairy Farms. International Journal of Statistics and Applied Mathematics, 2 (6): 282-285.
- Congleton WR.Jr, Everett RW, 1980. Error and bias in using the incomplete gamma function to describe lactation curves. Journal of Dairy Science, 63:101-108.
- Darej C, Moujahed M, Hammami H, Gillon A, Gengler N, 2012. Influence of Types of Ration on Modelling of Lactation Curves in Tunisia. Research Journal Dairy Science, 6 (2):8-14.
- Draper N, Smith N, 1966. Applied regression analysis. John Wiley, New York, London, Sidney.
- Gahlot GC, Gahlot GS, Jairath LK, 1998. Pattern of Lactation Curve in Rathi Cattle, Indian Journal of Animal Science, 58 (9): 1112-1114.
- Goel MC, Tomar NS, 1984. Persistency of Milk Production in Haryana Cows. Indian Veterinary Journal, 61 (5): 392-397.
- Jeretina J, Babnik D, Skorjanc D, 2013. Modeling Lactation Curve Standards For Test-Day Milk Yield in Holstein, Brown Swiss and Simmental Cows, The Journal of Animal & Plant Sciences, 23 (3): 754-762.
- Jingar S, Mehla RK, Singh M, Roy AK, 2014. Lactation Curve Pattern and Prediction of Milk Production Performance in Crossbred Cows. Journal of Veterinary Medicine, Article ID 814768, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/814768>, p:1-6.
- Kaygısız A, Vanlı Y, Yılmaz İ, 2003. Esmer Sığırların Laktasyon Eğrisi Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Hayvansal Üretim 44 (2): 69-80.
- Kaygısız A, 1999. Sarı Alaca Sığırların Laktasyon Eğrisi Özellikleri. Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences 23: Ek Sayı 1: 15-23.
- Khalifa M, Hamrouni A, Djemali M, 2018. The Estimation of Lactation Curve Parameters According to Season of Calving in Holstein Cows under North Africa Environmental Conditions: The Case of Tunisia. Journal of New Sciences, Agriculture and Biotechnology, 50 (5): 3048-3053.
- Macciotta NPP, Dimauro C, Catillo G, Coletta A, Cappio-Borlino A. 2006. Factors Affecting Individual Lactation Curve Shape in Italian River Buffaloes. Livestock Science, 104:33-37.
- Madalena FE, Martinez ML, Freitas AF, 1979. Lactations Curves of Holstein-Friesian and Holstein-Friesian x Gir Cows. Animal Production, 29: 101-107.
- Madsen O, 1975. A Comparison of Some Suggested Measures of Persistency of Milk Yield in Dairy Cows. Animal Production, 20:191-197.

- Nasri MHF, France J, Odongo NE, Lopez S, Bannink A, Kebreab E, 2008. Modelling the Lactation Curve of Dairy Cows Using the Differentials of Growth Functions. *Journal of Agricultural Science*, 146: 633–641.
- Olohari VE, Brothersrone S, Hill WG, McGuirk BJ, 1999. Fit of Standart Models of the Lactation Curve to Weekly Records of Milk Production of Cows in a Single Herd. *Livestock Production Science*, 58:55-63.
- Orman MN, Ertuğrul O, Cenan N, 2000. Güney Anadolu Kırmızısı Sığır Irkında Laktasyon Eğrisinin Özellikleri. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 40 (2): 17 - 25.
- Rekik B, Ben Gara A, Ben Hamouda M, Hammami H, 2003. F itting Lactation Curves of Dairy Cattle in Different Types of Herds in Tunisia. *Livestock Production Science* 83: 309–315.
- Rao By MK, Sundaresan D, 1979. Influence of Environment and Heredity on The Shape of Lactation Curves in Sahiwal Cows. *Journal Agricultural Science, Camb.*, 92: 393-401
- Saghanezhad F, Atashi H, Dadpasand M, Zamiri MJ, Shokri- Sangari F, 2017. Estimation of Genetic Parameters for Lactation Curve Traits in Holstein Dairy Cows in Iran. *Iranian Journal of Applied Animal Science*, 7 (4): 559-566.
- Shimizu H, Umrod S, 1976. An Application of The Weighted Regression Procedure for Constructing The Lactation Curve in Dairy Cattle. *Jap. Zootechca Science*, 47 (12): 733-738.
- SPSS 2013. *Social Sci. Res. And İnst. Cons. Teaching Resources Depository SPSS for Windows, Vesion 20.0: A Brief Tutorial.*
- Tekerli M, 1996. Değişik İşletme Koşullarında yetiştirilen Holştayn Sığırların Süt Verim Özelliklerini Etkileyen Başlıca Faktörler ve seleksiyona Esas parametreler. *Uludağ Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı (Doktora Tezi).*
- Tekerli M, Akinci Z, Dogan I, Akcan A, 2000. Factors Affecting the Shape of Lactation Curves of Holstein Cows from Balikesir Province of Turkey. *Journal Dairy Science* 83:1381-1386.
- Torshizi ME, 2016. Effects of Season and Age at First Calving on Genetic and Phenotypic Characteristics of Lactation Curve Parameters in Holstein Cows. *Elahi Torshizi Journal of Animal Science and Technology*, 58:8, DOI 10.1186/s40781-016-0089-1.
- Val-Arreola D, Kebreab E, Dijkstra J, France J, 2004. Study of the Lactation Curve in Dairy Cattle on Farms in Central Mexico. *Journal of Dairy Science*, 87: 3789–3799.
- Wood PDP, 1967. Algebraic Model of The Lactation Curve in Cattle. *Nature*, 216:164-165.
- Yüksel S, Yanar M, 2009a. Esmer Irk İneklere Ait Laktasyon Eğrisi Parametrelerin Farklı Matematiksel Modellerle Tespiti ve Bu Parametrelere Bazı Çevresel Faktörlerin Etkisi. *Lalahan Hayvancılık Aratırma Enstitüsü Dergisi*, 49 (1): 27-36.
- Yüksel S, Yanar M, 2009b. Esmer Irk İneklere Ait Persistensi Değerlerinin Farklı Matematiksel Modellerle Tespiti Ve Bu Parametrelere Bazı Çevresel Faktörlerin Etkisi. *Lalahan Hayvancılık Aratırma Enstitüsü Dergisi*, 49 (1): 17-26.
- Zurwan A, Moaen-ud-Din M, Bilal G, Rehman Z, Khan MS, 2017. Estimation of Genetic Parameters for Persistency of Lactation in Sahiwal Dairy Cattle. *Pakistan Journal Zoology*, 49 (3): 877-882.