

Cilt / Volume: 9, Sayı / Issue: 4

Aralık / December, 2019

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

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



İğdir 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
Dr.Öğr.Üyesi. 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
- Doç. Dr. 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 ALTİKAT, Biyosistem,
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Handan UCUN ÖZEL, Çevre Mühendisliği
Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTİKAT, Çevre Mühendisliği
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-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
- Doç. Dr. 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
- Prof. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç.Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh.,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya,
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN İRAK, 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
- Prof. 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
- Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, Su Ürünleri
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Doç. Dr. 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
- Doç. Dr. 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,
Muş Alparslan Üniversitesi Muş, Türkiye
- Dr.Öğr.Üyesi Ali İhsan ATALAY
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. Duran ALTIPARMAK, Otomotiv Mühendisliği
Prof. Dr. Şaziye Canan BÖLÜKBAŞI AKTAŞ, Zootekni
Prof. Dr. Turgay ŞİŞMAN, Biyoloji
Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği
Prof. Dr. Armağan HAYIRLI, Zootekni
Prof. Dr. Atilla DURMUŞ, Biyoloji
Prof. Dr. Cengiz SAYIN, Tarım Ekonomisi
Prof. Dr. Davut ALPTEKİN, Biyoloji
Prof. Dr. Ercan BURSAL, Kimya
Prof. Dr. Erdal SERTKAYA, Bitki Koruma
Prof. Dr. Ethem AKYOL, Zootekni
Prof. Dr. Göksel ARMAĞAN, Tarım Ekonomisi
Prof. Dr. Halil YENİNAR, Zootekni
Prof. Dr. Harun UÇAK, Ekonomi ve Finans Bölümü
Prof. Dr. Hurşit ÖNSİPER, Matematik
Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ, Bitki Koruma
Prof. Dr. İsmail Hakkı SARPÜN, Fizik
Prof. Dr. Kazım MAVİ, Bahçe Bitkileri
Prof. Dr. Latif Gürkan KAYA, Peyzaj Mimarlığı
Prof. Dr. Mehmet Faruk ALTUNKASA, Peyzaj Mimarlığı
Prof. Dr. Mehmet KIR, Su Ürünleri
Prof. Dr. Mehmet POYRAZ, Kimya
Prof. Dr. Muharrem ÖZCAN, Bahçe Bitkileri
Prof. Dr. Mustafa BAŞARAN, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Prof. Dr. Nutullah ÖZDEMİR, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Prof. Dr. Öner DEMİREL, Peyzaj Mimarlığı
Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU, Çevre Mühendisliği
Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ, Kimya
Prof. Dr. Sibel CANOĞULLARI DOĞAN, Zootekni
Prof. Dr. Taşkın ÖZTAŞ, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Prof. Dr. Ümit POLAT, Kimya

Prof. Dr. Yüksel COŞKUN, Biyoloji
Doç. Dr. Adem KAYA, Zootekni
Doç. Dr. Baybars Ali FİL, Çevre Mühendisliği
Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU, Çevre Mühendisliği
Doç. Dr. Nusret ÖZBAY, Bahçe Bitkileri
Doç. Dr. Özlem TONÇER, Tarla Bitkileri
Doç. Fatih Ahmet ÇELİK, Fizik
Doç. Dr. Ahmet BÜLBÜL, Fizik
Doç. Dr. Ahmet Metin KUMLAY, Tarla Bitkileri
Doç. Dr. Ahmet TEKE, Elektrik Elektronik Mühendisliği
Doç. Dr. Ahmet TEKELİ, Zootekni
Doç. Dr. Cihat GÜDEN, Tarım Ekonomisi
Doç. Dr. Emine KOÇ SÖGÜTCÜ, Matematik
Doç. Dr. Fatih YILDIZ, Makina Mühendisliği
Doç. Dr. Ferhan KÜÇÜKBASMACI SABİR, Bahçe Bitkileri
Doç. Dr. Gülay KAÇAR, Bitki Koruma
Doç. Dr. Hakan İNCİ, Zootekni
Doç. Dr. Hülya GÜL, Gıda Mühendisliği
Doç. Dr. Mehmet Hadi AYDIN, Bitki Koruma
Doç. Dr. Mehmet MAMAY, Bitki Koruma
Doç. Dr. Mehmet SARI, Zootekni
Doç. Dr. Murat AKKURT, Bahçe Bitkileri
Doç. Dr. Müge ALİYE HEKİMOĞLU, Su Ürünleri
Doç. Dr. Özkan ÖZDEN, Biyoloji
Doç. Dr. Şeyda ÇAVUŞOĞLU, Bahçe Bitkileri
Doç. Dr. Tuncay TUFAN, Zootekni
Doç. Dr. Zafer TÜRKMEN, Biyoloji
Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur YAZICI, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr. Öğr. Üyesi Cüneyt ÇAĞLAYAN, Kimya
Dr. Öğr. Üyesi Eşe AKPINAR, Fizik
Dr. Öğr. Üyesi Ezgi KAYA, Matematik

Dr.Öğr.Üyesi Hamid CEYLAN, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL, Peyzaj Mimarlığı
Dr.Öğr.Üyesi Mücahit KARAOĞLU, Topç Bil. ve Bitki Besleme
Dr.Öğr.Üyesi TUĞBA ERGÜL KALAYCI, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Yahya TEPE, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Abdulkerim KARABULUT, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Zeynep SÖNMEZ, Zootekni
Dr.Öğr.Üyesi Abdullah GÜLLER, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Abdullah Tahir ŞENSOY, Makina Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Ahmet Turan TEKEŞ, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Ali İhsan ATALAY, Zootekni
Dr.Öğr.Üyesi Bahadır AKMAN, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Bakiye KILIÇ TOPUZ, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Bayram YURT, Gıda Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Betül GÜRER, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Betül TUBA GEMİCİ, Çevre Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Burcu KENANOĞLU, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Bünyamin AYGÜN, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Cihangir UYGUN, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Emrah KAYA, Zootekni
Dr.Öğr.Üyesi Eren ÖZDEN, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Ergin BAYRAM, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Erhan ŞENSOY, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Evren ERGÜN, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Evren KOÇ, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Gülbin ÇETİNKALE DEMİRKIRAN, Peyzaj M.
Dr.Öğr.Üyesi Gülden SANDAL ERZURUMLU, Peyzaj M.
Dr.Öğr.Üyesi Harun ÖZER, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Hidayet TUTUN, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Hilal ACAAY, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Hüdaverdi ARSLAN, Çevre Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi İbrahim DEMİR, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi İbrahim DOLAK, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi İkrım ORAK, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Ali OLĞAR, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Kimya

Dr.Öğr.Üyesi Mehmet KAPLAN, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Ramazan BOZHÜYÜK, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet salih NAS, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Neslihan DEMİR, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Neslihan GÜLTEKİN, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Onur ŞAHİN, Zootekni
Dr.Öğr.Üyesi Ramazan GÜNDOĞDU, Mol. Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Sıtkı AKTAŞ, Fizik
Dr.Öğr.Üyesi Sinan KUL, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Dr.Öğr.Üyesi Sultan Filiz GÜÇLÜ, Bahçe Bitkileri
Dr.Öğr.Üyesi Süleyman ŞENGÜL, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Süreyya KOCABEY, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Şafak KAYIKÇI, Bilgisayar Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Şakir ECE, Kimya
Dr.Öğr.Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Yasin Emre KİTİŞ, Bitki Koruma
Dr.Öğr.Üyesi Yavuz TAŞÇIOĞLU, Tarım Ekonomisi
Dr.Öğr.Üyesi Yusuf ERSAN, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Zafer BEKİRYAZICI, Matematik
Dr.Öğr.Üyesi Zeynep AYDOĞAN, Biyoloji
Dr.Öğr.Üyesi Züriye GÜNDÜZ, Çevre Mühendisliği
Dr.Öğr.Üyesi Işıl YILDIRIM, Bahçe Bitkileri
Öğr.Gör.Dr. Adnan AYNA, Kimya
Öğr.Gör.Dr. Hüseyin ŞAHİNER, Fizik
Öğr.Gör.Dr. Mehmet Fatih TURHAN, Fizik
Öğr.Gör.Dr. Oğuzhan ÖZAKIN, Fizik
Öğr.Gör.Dr. Ömer SEVGİLİ, Fizik
Öğr.Gör.Dr. Yasin POLAT, Fizik
Arş.Gör.Dr. Ayşe USANMAZ BOZHÜYÜK, Bitki Koruma
Arş.Gör.Dr. Doğan ÇELİK, Elektrik Elektronik Mühendisliği
Arş.Gör.Dr. Faruk KARAHAN, Biyoloji
Arş.Gör.Dr. Mümin Mehmet KOÇ, Fizik
Arş.Gör.Dr. Seyit HAYRAN, Tarım Ekonomisi

İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları bahçe bitkileri, bitki koruma, biyoloji, biyosistem mühendisliği, çevre mühendisliği, elektrik elektronik mühendisliği, fizik, gıda 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, biology, biosystem engineering, environment engineering, electrical-electronic engineering, physics, food 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

Bahçe Bitkileri / Horticulture

Derim Sonrası Putresin, Nitrik Oksit, Oksalik ve Salisilik Asit, Uygulamalarının Black Diamond Erik Çeşidinde Depolama Süresince Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri
The Effects of Postharvest Putresin, Nitric Oxide, Oxalic and Salicylic Acid Treatments on the Fruit Quality of Plum cv. Black Diamond during Storage
Derya ERBAŞ, Mehmet Ali KOYUNCU 1830

Ozon ve Fungusit Uygulamalarının Narda Soğukta Depolama Boyunca Meyve Kalitesi Değişimi Üzerine Etkileri
The Effects of Ozone and Fungicide Treatments on the Fruit Quality Changes of Pomegranate during Cold Storage
Hakan BOLEL, Mehmet Ali KOYUNCU, Derya ERBAŞ 1841

Asma Islahında Erkencilik Üzerine Çalışmalar ve Erkenciliğin Kökeni
Studies on Earliness in Grape Breeding and Origin of Earliness
Onur ERGÖNÜL, İlknur KORKUTAL, Cengiz ÖZER, Elman BAHAR 1851

Evaluation of Seed Vigour in White Coat French Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Seed Lots Under Waterlogged or Field Capacity Conditions
Eren OZDEN, Sıtkı ERMİS, İbrahim DEMİR 1860

Evaluation and Comparison of Some Parameters in Four Garlic Varieties
Selen AKAN 1866

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Improvement of Four Wheel Steering System
Seda POSTALCIOĞLU 1876

Bitki Koruma / Plant Protection

Iğdır İli Buğday Ekim Alanlarında Segetal Floranın Belirlenmesi ve Bazı Yabancı Otların Gelişme Biyolojilerinin İncelenmesi
Determination of Segetal Flora in Wheat Fields in Iğdır Province and Investigation of Growth Biology of Some Weeds Species
Muhabbet UÇRAK, Ramazan GÜRBÜZ, İrfan ÇORUH 1887

Mardin İli Zeytin Bahçelerinde Zararlı Böcek Türleri, Yayılışları ve Yoğunlukları
Pest Insect Species, Distribution and Densities in Olive Orchards in Mardin Province
Mehmet KAPLAN 1901

Van Gölü Havzası'nda Domateslerden (*Solanum lycopersicum*) İzole Edilen *Rhizoctonia solani* Kühn' nin Anastomosis Grupları ve Patojenitelerinin Belirlenmesi
Determination of Anastomosis Groups and Pathogenicity of *Rhizoctonia solani* Kühn Isolates from Tomato (*Solanum lycopersicum*) in Lake Van Basin, Turkey
Emre DEMİRER DURAK, Fatma OK 1908

Population Dynamics of *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) [Lepidoptera: Gelechiidae] With Different Traps Types in Open Areas of Şanlıurfa Province, Turkey
Abdurrahman AZLI, Çetin MUTLU 1916

Biyoloji / Biology

Breeding and Cannibalism Behaviours of Captive *Coronella austriaca* (Colubridae) in a Terrarium
İbrahim UYSAL, Çiğdem GÜL, Murat TOSUNOĞLU 1926

Scrophulariaceae (Sıracaotugiller) Familyasına Ait Erzincan'a Özgü Bazı Türlerin Polen Morfolojileri
Pollen Morphologies of Some Species Native to Erzincan Belonging to the Family Scrophulariaceae
Halil BABÜR, Ali KANDEMİR 1931

Rumex crispus Ekstraktı Sıçanlarda Streptozotosin ile Oluşturulan Diyabette Anti-Diyabetik Özellikler Gösterir
Rumex crispus Extract Exerts Anti-Diabetic Properties in Streptozotocin-Induced Diabetes in Rats
Özgen ÇELİK, Evren KOÇ 1937

Biyoloji / Biology

Batman Barajı'nda (Türkiye) Yaşayan *Chondrostoma regium*'un (Heckel, 1843) Bazı Dokularında Ağır Metallerin Mevsimsel Değişimi

Seasonal variations of heavy metals in some tissues of *Chondrostoma regium* (Heckel, 1843) from Batman Dam, Turkey
Emel KAÇAR, Hülya KARADEDE AKIN

1944

Hatay Yöresinde Yayılış Gösteren Bazı *Erodium* L'Herit (Geraniaceae) Türlerinin Polen ve Tohum Mikromorfolojileri
Pollen and Seed Micromorphology of the some *Erodium* L'Herit (Geraniaceae) Species in Hatay Province

Ahmet İLÇİM, Meryem GÜNENÇ, Faruk KARAHAN

1953

Kars İli Sınırlarında Yaşayan Erkek Kõr Farelerin [*Nannospalax nehringi* (2n=50)] (Satunin 1898) (Rodentia: Spalacidae) Mandibulaları Üzerinde Morfometrik Çalışmalar

Morphometric Studies on the Mandible of Male Mole Rats [*Nannospalax nehringi* (2n = 50)] (Satunin 1898) (Rodentia: Spalacidae) in Kars Province

Semine DALGA, Kadir ASLAN, Barış YILDIZ

1961

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

Süt Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtımının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Optimization of Chemical Treatment of Dairy Industry Wastewater by Response Surface Methodology

Elif ÖZMETİN

1968

Bazık Yellow 51 Boyar Maddesinin Pirinç Kabuğu ve Yanmış Pirinç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyonunun Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeleri

Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of The Adsorption Behavior of Basic Yellow 51 Onto Rice Husk and Burned Rice Husk

Elif BAYRAK TEZCAN, Zeynep CEYLAN, Filiz NURAN ACAR

1977

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

ATP-EMTP Kullanılarak 154 kV Çatal Pilon Direkli Havai İletim Hatları için Direk opraklama Direncinin Yıldırım Aşırı Gerilimine Etkisinin İncelenmesi

Examining the Influence of Tower Grounding Resistance on Lightning Overvoltages for 154 kV Overhead Transmission Line with Fork Pylon Tower using ATP-EMTP

Mustafa ŞEKER, Murat ÇIKAN

1989

Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering

A New Mathematical Model for Assembly Line Worker Assignment and Balancing

Hamid YILMAZ, Yunus DEMİR

2002

Fizik / Physics

Farklı Hızlarda Soğutulan Sıvı Cu Kümeli Yapısındaki Faz Dönüşümüne Basıncın Etkisi: Moleküler Dinamik Çalışması

The Effect of pressure on phase transformation in liquid Cu cluster at different cooling rates: a molecular dynamics study

Sefa KAZANÇ

2009

⁵²Cr'un Nükleer Yapı Özelliklerinin Fenomonolojik İncelenmesi

The phenomenological investigation of the nuclear structure properties of ⁵²Cr

Yusuf KAVUN

2019

Ultrasonik ve Ultrasonik Sınır Altındaki Farklı Ses Frekanslarının *Culex pipiens* (L.)'in (Diptera: Culicidae) Larvaları Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi

Evaluation of the Effects of Different Ultrasonic and Under Ultrasonic Limits Sound Frequencies on the Larvae of *Culex pipiens* (L.) (Diptera: Culicidae)

Halil OZKURT, Hakan KAVUR

2026

Bazı Medikal Radyoizotopların (α, xn) Reaksiyonlarıyla Üretim Tesir Kesiti Hesaplamalarında Seviye Yoğunluğu Modellerinin Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of the Effects of Level Density Models on Production Cross-Section Calculations of Some Medical Radioisotopes via (α, xn) Reactions

Mert ŞEKERCİ

2035

Fizik / Physics

İkinci Mertebeden Lineer Diferansiyel Denklemlerin Runge-Kutta, Kuvvet Serisi ve Laplace Dönüşümü Yöntemleri ile Mathematica'da Çözümü

Solutions of Second Order Linear Differential Equations via Runge-Kutta, Power Series and Laplace Transformation in Mathematica

Halil MUTUK

2048

The Investigation of Temperature Dependent Reverse Bias Capacitance-Voltage (C-V) Characteristics of Au/Ppy/N-Si (MPS) Type Schottky Barrier Diodes (Sbds) at 100 Khz and 500 Khz

Elif MARIL

2062

Impact of Chlorine Doping on the Performance of Perovskite Solar Cells

Fatih Mehmet COSKUN, Sakir AYDOGAN

2070

SILAR Yöntemi İle Oda Sıcaklığında Üretilen CdO Filmlerinin Yapısal Morfolojik ve Optik Özelliklerine pH Değişiminin Etkisi
Effect of pH Change on Structural Morphological and Optical Properties of CdO Films Produced at Room Temperature by SILAR Method

Mensur ALBAYRAK, Onur KIYAK, Harun GÜNEY

2079

Düşük Tellür Katkılı CuInGaSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Structural Properties of Low Te Doped CuInGaSe₂ Thin Films

Yavuz ATASOY

2088

Sulu ve Sulu Olmayan Elektrolitlerde Tavlanmış Yüksek Karbonlu Çeliğin Elektrokimyasal Kapasitansı
Electrochemical Capacitance of Annealed High-Carbon Steel in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes

Abdulcabbar YAVUZ, Kaan KAPLAN

2097

Benzotiyazol ve 1,3,4-Tiyadiazol İçeren Tek Kristalin Sentezi ve Teorik Olarak İncelenmesi

Experimental and Theoretical Investigation of Single Crystal Containing Benzothiazole and Thiadiazole

Tuncay KARAKURT, Hakan TAHTACI, Mustafa ER

2105

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Gıda Ürünlerinin Raf Ömrünün Uzatılmasına Yönelik İndirgen Atmosfer Paketleme Tekniği

Reducing Atmosphere Packaging Technique for Extending the Shelf-life of Food Products

Duried ALWAZEER

2117

Kamkatın (*Fortunella* spp.) Besinsel İçeriği ve Fonksiyonel Özellikleri

Nutritional Composition and Functional Properties of Kumquat (*Fortunella* spp.)

Nezahat OLCAY, Mustafa Kürşat DEMİR

2124

Bal Mumu ve Propolis Gibi Kaplama Ürünlerinin Böcekteki Etkisinin Belirlenmesi

Determination of the Effect of Some Coating Products on Insect

Eda GÜNEŞ, Durmuş SERT, Hatice Kübra ERÇETİN

2133

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

Glutasyon Redüktaz Enziminin İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılması: Bazı Anti-epileptik ilaçların İnhibisyon Profili

Purification of Glutathione Reductase from Human Erythrocytes: Inhibition Profile of Some Anti-Epileptic Drugs

Yeliz DEMİR

2140

Dactylorhiza umbrosa (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)'nin Antioksidan Özellikleri, İz Element ve Mineral Kompozisyonunun Değerlendirilmesi

Evaluation of Antioxidant Properties, Trace Element and Mineral Composition of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)

Hatice KIZILTAŞ, Suat EKİN, Damla YILDIZ, Süleyman Mesut PINAR

2148

Heterojen Katalizör Tasarımlı Biyodizel Üretimi

Production Biodiesel of Heterogeneous Catalyst Designed

Zafer Ömer ÖZDEMİR, Halil MUTLUBAŞ

2157

CuO-grafen Nanokompozitlerinde Etanol Elektrokimyasal Oksidasyonu

Electro-oxidation of Ethanol on CuO-graphene Nanocomposites

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

2166

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Üç Farklı İlin Üzümlerinin GC-FID Metoduyla Yağ Asitlerinin Karşılaştırılması
Comparison of Fatty Acids by GC-FID Method of Grapes of Three Different Provinces in Southeastern Anatolia Region
Adil UMAZ, Muhammed GÜNGÖREN, Mehmet Fırat BARAN, Mehmet. Nuri ATALAR

2174

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Kemik İmplant Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Çeşitli İyonlar Eklenmiş Nano-Trikalsiyum Fosfatların Üretimi ve Karakterizasyonu
Fabrication and Characterization of Nano-TCP Doped with Various Ions for Bone Implant Applications
Serap GÜNGÖR KOÇ, Redar Wasurahman AHMED

2181

Matematik / Mathematics

α -Türevli Asal Halkaların Sağ İdealleri Üzerine Bir Genelleştirme
A Generalization on Right Ideals of Prime Rings with α -Derivations
Barış ALBAYRAK

2190

Eğrilik Teorisi Kullanarak Regle Yüzey Tasarlama Yeni Bir Yaklaşım
A New Approach for Designing Ruled Surface Using the Curvature Theory
Fatma GÜLER

2200

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

HT-29 Kolon Kanser Hücre Hattında Senkronizasyon Başlatıcıların Sirkadiyen Ritimdeki Rolü
The Role of Synchronization Mediators in Circadian Rhythm in HT-29 Colon Cancer Cell Line
Dilek ÖZTÜRK, Beyza GÖNCÜ

2207

Üzüm Çekirdeği Ekstraktının *Saccharomyces cerevisiae*'de Oluşturulan Hidrojen Peroksit Hasarına Karşı Koruyucu Etkisi
The Protective Effect of Grape Seed Extract Against to Hydrogen Peroxide -Induced Damage in *Saccharomyces cerevisiae*
Abdullah ASLAN, Özlem GÖK, Seda BEYAZ

2216

Saintpaulia Sulu Yaprak Özütü Kullanılarak Sentezlenen Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel ve Antibiyofilm Aktivitesi
Antibacterial Activity and Biofilm Property of Silver Nanoparticles Synthesized by Using *Saintpaulia* Aqueous Leaf Extract
Nesrin KORKMAZ

2225

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Kişiyi Özgü Geliştirilen Antijen Reseptörü ile Hücre Tedavisi (CAR-T)
Personalized Antigen Receptor with Cell Therapy (CAR-T)
Özlem GÖK, Abdullah ASLAN

2235

Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture

Evaluation of the Students' Perception about Landscape Sustainability at Istanbul Technical University
Sahar POUYA

2246

Gürün ilçesinin ekoturizm potansiyelinin incelenmesi
Investigation of Gürün District Ecotourism Potential
Selvinaz Gülçin BOZKURT

2255

Okul Bahçelerinin Ekolojik Göstergelere Göre Değerlendirilmesi: Kilis Kenti Örneği
Evaluation of Schoolyards with Ecological Indicators: Kilis Case, Turkey
Murat YUCEKAYA, Ahmet Salih GUNAYDIN, Saliha TASCIOGLU, Demet DEMIROGLU

2266

Su Ürünleri / Fisheries

Su Sıcaklığının *Tubifex tubifex* (Müller, 1774)'in Yaşama Oranı Üzerine Etkisi
The Effect of Temperature on the Survival Rate of *Tubifex tubifex* (Müller, 1774)
Pınar ÇELİK

2276

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

- Türkiye'nin Nohut Üretiminin ARIMA Modeli ile Tahmini
Forecasting of Chickpea Production of Turkey Using Arıma Model
Ali BERK, İlkay UÇUM 2284
- Rize İli Merkez İlçesinde Konut Fiyatlarının Hedonik Fiyat Modeliyle Değerlemesi
Valuation of House Prices in the Central District of Rize Province Using an Hedonic Price Model
İsmet GÜLER, Uğur BAŞER, Mehmet BOZOĞLU 2294
- Standart Yağış İndeksi İle Ceyhan Havzasında Kuraklık Analizi
Drought Analysis in Ceyhan Basin Using Standardized Precipitation Index
Muhammed ÇUHADAR, Ela ATIŞ 2303
- Malatya İlinde Kayısı Üretiminde Karşılaşılan Risk Kaynakları ve Uygulanabilecek Risk Yönetimi Stratejileri
The Risk Sources of Apricot Production and Applicable Risk Management Strategies in Malatya Province
Kubilay UÇAR, Sait ENGİNDENİZ 2313

Tarla Bitkileri / Field Crops

- In Vivo* ve *In Vitro* Koşullar Altında Çeşitli Ön Uygulamaların Türkiye Endemiği *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. Türünün Çimlenmesi Üzerine Etkisi
Effect of Various Pretreatments on Germination of Turkish Endemic *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. Species under *In Vivo* and *In Vitro* Conditions
Muhammed Akif AÇIKGÖZ, Şevket Metin KARA 2321
- Satureja cuneifolia* Ten. (Lamiaceae) Türünün Farklı Kurutma Yöntemleri Uygulanarak Uçucu Yağ Oranlarının ve Uçucu Yağ Bileşenlerinin Tespit Edilmesi
Determination of Essential Oil Ratio and Essential Oil Components By Applying Different Drying Methods of *Satureja cuneifolia* (Lamiaceae) Species
Cenk PAŞA, Turgut KILIÇ, Selami SELVİ, Züleyha ÖZER SAĞIR 2330

Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition

- Türkiye'de Rüzgâr Erozyonuna Bağlı Toprak Kayıplarının Konumsal ve Zamansal Değişiminin Tahmin Edilmesi
Predicting Spatial and Temporal Changes in Soil Loss by Wind Erosion in Turkey
Kenan İNCE, Reşat AKGÖZ, Günay ERPUL 2336
- Iğdır Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi Deneme Alanı Toprak Özelliklerinin Yersel Değişim Paternlerinin Jeostatistiksel Yöntemlerle Belirlenmesi
Assessment of Spatial Distribution Patterns of Soil Properties at the Experimental Fields of Iğdır University
Serdar SARI, Ekrem Lütfi AKSAKAL, Taşkın ÖZTAŞ 2346

Zootekni / Animal Science

- Adana Koşullarında Bazı Ayçiçeği Hatlarının *In Vitro* Gaz Üretim Tekniği ile Besleme Değerinin Saptanması
Determination of Feed Value of Some Sunflower Lines with *In Vitro* Gas Production Technique in Adana Conditions
Tugay AYAŞAN, Şerife ERGÜL, İsmail ÜLGER, Abdullah ÇİL, Ayşe Nuran ÇİL 2364
- Süt Sığırlarında Korunmuş Metiyonin ve Lizin Beslemesinin Rumen Mikroflorası İle Süt Verim ve Kompozisyonu Üzerine Etkileri
Effects of Feeding Protected Methionine And Lysine In Dairy Cattle On Rumen Microflora and Milk Yield And Composition
Kazım BİLGEÇLİ, Aydan YILMAZ 2370
- Siyah Asker Sineğinin (*Hermetia illucens* L.) Yem Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi
Evaluation of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens* L.) as a Feed Source
Uğur SEVİLMİŞ, Seyithan SEYDOŞOĞLU, Tugay AYAŞAN, Emin BİLGİLİ, Deniz SEVİLMİŞ 2379
- Damızlık Bildircin Rasyonlarına Katılan Nano Çinkonun Performans, Yumurta Özellikleri, Sperm Kalitesi ve Kuluçka Parametreleri Üzerine Etkisi
Effect of Dietary Supplementation of Nano Zinc on Performance, Egg Characteristics, Sperm Quality and Hatching Parameters in Breeding Quails
Onur TATLI, Ömer SEVİM, Solmaz KARAARSLAN, Eren KUTER, Mehmet KAYA, Ehsan KARIMIYAN KHAMSEH, Uğur UÇAN, Bekir Hakan KÖKSAL, Özcan CENGİZ, Ahmet Gökhan ÖNOL 2390

Zootekni / Animal Science

Bal Arılarında Beslemenin Koloni Dinamiği Üzerine Etkileri

Effect of Feeding Honey Bees on Colony Dynamics

Erkan TOPAL, Banu YÜCEL, Raşan İVGİN TUNCA, Mustafa KÖSOĞLU

2398

Muş İlinde Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Sağlık Yönetiminin Belirlenmesi

The Determination of Health Management in Dairy Cattle Farms in Muş Province

Galip BAKIR, Mustafa KİBAR

2409

DÜZELTME NOTU:

İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt 9(2), sayfa 759-770 ve DOI: 10.21597/jist.458554'de yer alan "BHR Metamateryal Lens Tasarımı" başlıklı makalenin yazar listesi eksik girilmiştir. Doğrusu aşağıdaki gibidir;

Yazarlar:

Bilal Tüttüncü^{1*}, Hamid Torpi², Bülent Urul³

¹ Bilal TÜTÜNCÜ (Orcid ID: 0000-0002-7439-268X), İstanbul İl Sağlık Müdürlüğü, İstanbul, Türkiye

² Hamid Torpi (Orcid ID: 0000-0003-4882-6605) Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

³ Bülent URUL (Orcid ID: 0000-0003-2656-2450), Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bilal TÜTÜNCÜ, e-mail: bilal1334@gmail.com

Derim Sonrası Putresin, Nitrik Oksit, Oksalik ve Salisilik Asit, Uygulamalarının Black Diamond Erik Çeşidinde Depolama Süresince Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri

Derya ERBAŞ^{1*}, Mehmet Ali KOYUNCU¹

ÖZET: Bu araştırmada, derim sonrası putresin, nitrik oksit, oksalik ve salisilik asit uygulamalarının Black Diamond erik çeşidinde depolama boyunca meyve kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, sert olum döneminde derilen eriklere salisilik asit (SA) (1.5 mM, 10 dk), putresin (PUT) (2 mM, 6 dk), oksalik asit (OA) (5 mM, 3 dk) ve nitrik oksit (NO) (1 mM, 3 dk) uygulamaları (daldırma şeklinde) yapılmıştır. Uygulamalardan sonra erikler modifiye atmosfer poşetlerine (MAP) yerleştirilmiş ve 0±0.5°C’de %90±5 oransal nem koşullarında 100 gün süreyle depolanmıştır. Soğukta muhafaza boyunca 20 gün aralıklarla alınan meyve örneklerinde bazı fiziksel ve kimyasal analizler (ağırlık kaybı, meyve et sertliği, suda çözünür kuru madde miktarı, titre edilebilir asitlik, solunum hızı ve etilen üretim miktarı ile duyusal analizler) yapılmıştır. Ayrıca soğukta depolama sonrası raf ömrü çalışmaları için 5 gün oda koşullarında bekletilen meyvelerde aynı analizler yinelenmiştir. Bütün uygulama grupları kontrol uygulamasına kıyasla kalitenin korunması açısından etkili bulunmuştur. Uygulama gruplarının, solunum hızı ve etilen üretim miktarının azaltılması, meyve eti sertliği ve duyusal özelliklerin korunması üzerine etkisi daha belirgin ve olumlu olmuştur. İncelenen kalite kriterleri dikkate alındığında, SA uygulamasının ön plana çıktığı ve Black Diamond erik çeşidinde muhafaza süresini kontrol grubuna göre 20 gün kadar uzattığı saptanmıştır. Sonuç olarak, bu maddelerin Black Diamond erik çeşidinde kaliteyi korumak ve depo ömrünü uzatmak için başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Prunus salicina* Lindl., soğukta depolama, raf ömrü, kalite

The Effects of Postharvest Putresin, Nitric Oxide, Oxalic and Salicylic Acid Treatments on the Fruit Quality of Plum cv. Black Diamond during Storage

ABSTRACT: The aim of this study was to determine the effects of different postharvest treatments (putrescine, nitric oxide, oxalic and salicylic acid) on storage quality of plum cv. Black Diamond during storage. For this purpose, plums harvested at optimum stage, were treated (dipped in an aqueous solution) with salicylic acid (SA) (1.5 mM, 10 min), putrescine (PUT) (2 mM, 6 min), oxalic acid (OA) (5 mM, 3 min) and nitric oxide (NO) (1 mM, 3 min). After treatments, plums were placed in modified atmosphere packages (MAP) and stored at 0°C and 90±5 % relative humidity (RH) for 100 days. Some physical and chemical analysis (weight loss, fruit flesh firmness, soluble solid content, titratable acidity, respiration rate, ethylene production and sensory analysis) were determined initially and at 20 day-intervals. After cold storage, fruit were kept at room conditions for 5 days and all analyses were repeated for shelf life investigations. All treatments were effective for maintaining fruit quality of Black Diamond plum throughout storage compared to control groups. The effects of postharvest treatments on reducing ethylene production and respiration rate and maintaining fruit firmness and sensory quality were more noticeable than the effects on the other examined quality criteria. As a result, when all the quality criteria are taken into account; it was determined that salicylic acid treatment prolonged the storage period for 20 days in Black Diamond plum. These results suggest that these substances obtained from plants (SA, PUT and OA) can be used successfully to maintain quality and, to extend storage life of Black Diamond plum.

Keywords: *Prunus salicina* Lindl., cold storage, shelf life, quality

¹ Derya ERBAŞ (Orcid ID: 0000-0001-5675-3907), Mehmet Ali KOYUNCU (Orcid ID: 0000-0003-4449-6709), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, 32260, Isparta

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Derya ERBAŞ, e-mail: deryabyndr@gmail.com

Bu çalışma Derya ERBAŞ’ın doktora tezi’nin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Sert çekirdekli meyveler derim sonrası fizyolojisi bakımından hassas meyveler grubunda yer aldıkları için uzun süre depolanamazlar (Crisosto ve Kader, 2000). Bu grupta yer alan meyve türlerinden biri olan eriklerde, meyve eti yumuşaması, içsel kararmalar ve hastalıklar gibi etmenleri ile metabolizma hızının yüksek olmasından dolayı derim sonrası ömrün kısa olduğu bilinmektedir (Plich ve Michalczuk, 1999). Bu sebeplerden dolayı eriklerin farklı uygulamalar ve depolama teknikleri ile depolama ve raf ömrü süresince kalitesinin daha uzun süre korunabilmesi için mevcut kullanılan yöntemlere alternatif yeni metotların geliştirilmesi ve uygulamaya aktarılması büyük önem taşımaktadır.

Erik, nektarin, şeftali ve kayısı gibi klimakterik meyvelerde olgunlaşma ve yaşlanma, bazı fiziksel ve biyokimyasal değişimleri tetikleyen, etilen tarafından düzenlenmektedir (Khan ve Singh, 2009). Klimakterik meyvelerden biri olan erikte de bütün bu olgunlaşma ve yaşlanma olaylarını yavaşlatabilmek için etilen biyosentezini ve etkilerini minimize etmek gerekmektedir (Singh ve Khan, 2010). Bu nedenlerle etilen üretimini engelleyen uygulamalar, derim sonrası yaşlanmanın yavaşlatılması, kalitenin korunması, muhafaza ve raf ömrünün uzatılmasında önem kazanmaktadır. Son yıllarda bazı meyve türlerinde derim sonrası ömrün uzatılması, kalite kayıplarının azaltılması ve etilenin etkilerinin azaltılmasında görev yaptığı bilinen putresin (PUT), salisilik asit (SA) oksalik asit (OA) ve nitrik oksitin (NO) derim sonrası tek başına ya da değişik depolama teknikleri ile kombine olarak kullanımı yoğunluk kazanmıştır. Söz konusu bu maddeler genel olarak bilinen ve ticari olarak kullanılan (oksin, gibberellin, sitokinin, etilen ve absisik asit) hormonlar dışında, bitkilerden elde edilen ve hormonal etkilerinin olduğu kanıtlanan doğal maddelerdir.

Poliaminlerden (PA) biri olan PUT'un, etilen biyosentezi için gerekli olan S-adenosil metionini (SAM) etilen ile ortak kullanarak etilene antogonistik etki yaptığı (Bouchereau ve ark., 1999), SA'nın, etilenin öncül molekülü olan ACC sentaz oluşumunu veya etilene dönüşümünü engelleyerek etilen biyosentezini engellediği (Özeker, 2005), NO'nun ACC enzimlerine bağlanarak (Manjunatha ve ark., 2010) olgunlaşma metabolizmasına etki ettiği, doğal bir organik asit olan OA'nın da olgunlaşmayı geciktirdiği (Huang ve ark., 2013; Jin ve ark., 2014) rapor edilmiştir.

Meyve ve sebzeler derimden sonrada solunumlarına devam ederken hücrelerinde bulunan nişasta, şeker ve organik asit gibi bileşikler oksijenle okside ederek su, karbondioksit ve enerji açığa çıkarmaktadırlar. Solunum hızındaki artışa paralel olarak etilen gibi uçucu aromatik bileşenlerin sentezi de hızlanmaktadır. Derim sonrası açığa çıkan bu bileşenler ürünlerde kalite kayıplarına neden olmaktadır (Göksel, 2011). Bu kayıpları engellemek için kullanılan yöntemlerden biri modifiye atmosferde peketleme (MAP) uygulamasıdır (Khan ve Singh, 2008). MAP'larda belirli oranda su buharı ve gaz geçişi olduğu için Avrupa ve Japon grubu eriklerin MAP koşullarında muhafazasıyla solunum hızlarının yavaşlatılarak depolama ömürlerinin uzatılabileceği belirtilmektedir (Peano ve ark., 2017).

Yukarıdaki bilgiler ışığında, çalışmada Black Diamond erik çeşitlerine MAP ile PUT, SA, OA ve NO derim sonrası kombineli şekilde uygulanarak, depolama süresince kayıpların azaltılması ve depolama süresinin uzatılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Denemede meyve materyali olarak Japon grubu (*Prunus salicina* Lindl.) erik çeşitlerinden Black Diamond kullanılmıştır. Çeşide ait ağaçlar 9 yaşında ve *Prunus ceracifera* L. anacına

aşılıdır. Black Diamond çeşidine dölleyici olarak Santa Rosa çeşidi kullanılmıştır. Sert olum dönemde derilen erikler, hemen laboratuvara getirilmiş ve kontrol (K), salisilik asit (SA), putresin (PUT), oksalik asit (OA) ve nitrik oksit (NO) uygulamaları için 5 gruba ayrılmıştır.

1. grup (Kontrol): Meyveler saf su + Tween 20 (%0.01) çözeltisine 5 dk süre ile daldırılmıştır.
2. grup (PUT): Meyveler 2 mM putresin + Tween 20 (%0.01) çözeltisine 6 dk (Luo ve ark., 2011) süre ile daldırılmıştır.
3. grup (SA): Meyveler 1.5 mM salisilik asit + Tween 20 (%0.01) çözeltisine 10 dk (Khan ve ark., 2007) süre ile daldırılmıştır.
4. grup (OA): Meyveler 5 mM oksalik asit + Tween 20 (%0.01) çözeltisine 3 dk (Wu ve ark., 2011) süre ile daldırılmıştır.
5. grup (NO): Meyveler 1 mM nitrik oksit + Tween 20 (%0.01) çözeltisine 3 dk (Zhang ve ark., 2007) süre ile daldırılmıştır.

Daldırma işlemlerinden sonra bütün uygulama yapılan meyveler 30 dk süre ile üzerlerindeki fazla suyun uzaklaştırılması için oda koşullarında (21°C ve %50-60 oransal nem) bekletilmiştir. Fazla suyu uzaklaştırılan meyveler, 1°C'de %80-90 oransal nem koşullarındaki ön soğutma ünitesinde alınmış ve meyve içi iç sıcaklığı 2-3 °C'ye düşünceye kadar (yaklaşık 6-6.5 saat) hava ile ön soğutma işlemi uygulanmıştır. Ön soğutma işlemlerinden sonra erikler modifiye atmosfer poşetlerine (LifePack) yaklaşık 3.5- 4 kg olacak şekilde yerleştirilmiş ve 0±0.5°C ve %90 oransal nem koşullarında 100 gün süreyle depolanmıştır. Çalışmada aşağıda belirtilen bazı fiziksel ve kimyasal analizler 20'şer gün aralıklarla ve 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Raf ömrü çalışmaları için her analiz periyodu sonunda ayrılan meyveler, 5 gün oda koşullarında (20°C ve % 60±5) bekletilmiştir (Menniti ve ark., 2004; Singh ve ark., 2009) ve aynı analizler yinelenmiştir.

Ağırlık Kaybı: Meyvelerde meydana gelen ağırlık kayıpları, bu amaçla ayrılan MAP poşetlerindeki örneklerin, her dönem tartılıp başlangıç ağırlığına oranlanması yoluyla % olarak belirlenmiştir. Raf ömrü sürecinde de 5 gün sonra elde edilen ağırlık kayıpları başlangıç ağırlıklarına oranlanarak % olarak belirlenmiştir.

Meyve Eti Sertliği: Sertlik ölçümleri tekstür cihazı (Lloyd LF Plus) ile bağlı olduğu bilgisayara yüklenen paket program (Nexygen 4.1) kullanılarak ölçülmüştür. 50 N'luk load cell ile 100 mm dk⁻¹ değişmez hızda 8 mm çapındaki silindirik uç meyveye meyve kabuğu (1 cm²'lik alan) uzaklaştırılarak batırılmış (10 mm) ve elde edilen maksimum kuvvet newton (N) cinsinden meyve eti sertliği olarak değerlendirilmiştir.

Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı (SÇKM) ve Titre Edilebilir Asitlik (TEA): SÇKM, meyve suyunda dijital refraktometre (Atago) ile belirlenmiş ve sonuçlar % olarak verilmiştir. TEA ise hazırlanan meyve suyu mikropipet ile her tekerrür için 10 mL'lik 2 paralel alınarak pH metre (WTW Inolab Marka) ile pH 8.1 oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile dijital büret (Digitrate-Isolab) yardımıyla titre edilmiştir. Sonuçlar harcanan baz üzerinden malik asit cinsinden hesaplanmış ve g 100 mL⁻¹ olarak verilmiştir.

Solunum Hızı ve Etilen Üretim Miktarı: Depolama boyunca belirtilen aralıklarla depodan çıkarılan meyveler 3 L hacmindeki gaz sızdırmaz cam kavanozlara yaklaşık 500-600 g olacak şekilde tartılarak ağzı sıkıca kapatılmıştır. Meyveler oda koşullarında (20±1°C) 1-1.5 s bekletilmiş ve bu süre sonunda kavanozlardan gaz kaçırmaz plastik şırınga ile 15-20 mL hava alınarak doğrudan gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Solunum hızı ve etilen üretim miktarı ölçümü her bir kavanozdan alınan tek bir gaz örneğinde aynı anda yapılmıştır. Solunum hızı ölçümleri için ısı iletkenlik dedektörü (TCD), etilen üretim miktarı ölçümleri için de bir alev iyonlaşma dedektörü (FID) bulunan gaz kromatografisi (Agilent GC-6890N)

kullanılmıştır. Gaz kromatografisinde (Şekil 3.16) ölçümler için S/SL inletin split modunda gaz örnekleme valfi ile 1 mL'lik gaz örneğinde fused silica kapiler kolon (GC-Gaspro, 30 m×0.32 mm I.D.) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz akışı sabit akış modunda 1.7 mL dk⁻¹'dir. Fırın, TCD ve FID dedektörlerinin sıcaklıkları sırasıyla 40°C (izotermal), 250°C ve 250°C'dir. FID'de taşıyıcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta hidrojen (H₂) ve kuru hava için gaz akışları sırasıyla 30 ve 300 mL dk⁻¹'dir. TCD'de taşıyıcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta helyum (He) (makeup) ve referans akış hızları sırasıyla 7.0 ve 20 mL dk⁻¹'dir. Gaz kromatografisinden sonuçlar solunum hızında % CO₂ olarak etilende ise ppm olarak çıkmaktadır. Solunum hızında mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹, etilen üretim miktarında da µLC₂H₄ kg⁻¹s⁻¹ olarak çevirilip hesaplanmıştır.

Duyusal Analizler: Duyusal değerlendirmelerde dış görünüş ve tat incelenmiştir. Eriklerin tat değerlendirmesi için 1-5 skalası (1: çok kötü, 2: kötü, 3: orta, 4: iyi, 5: çok iyi) ve dış görünüş değerlendirmesi için 1-9 skalası (1-3: pazarlanamaz, 4-5: pazarlanabilir, 6-7: iyi, 8-9: çok iyi) kullanılmıştır. Değerlendirmeler flüoresan ışık altında ve kokusuz bir ortamda 5 kişilik panelist grubu tarafından ve her tekerrürde 8 adet meyve kullanılarak yapılmıştır (Erbaş ve Koyuncu, 2016).

İstatistik Analizler: Deneme tesadüf parselleri faktöriyel deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuş ve elde edilen sonuçlar JMP istatistik paket programında varyans analizine tabi tutulmuştur. Ortalamalara ilişkin farklılıkların belirlenmesinde Tukey testi kullanılmıştır (p<0.05).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağırlık Kaybı

Hem raf ömrü hem de soğukta depolama süresince eriklerde meydana gelen ağırlık kayıpları düzenli olarak artmıştır ve bu artışlar her iki koşulda da istatistik olarak önemli (p<0.05)

olmuştur (Çizelge 1). Ancak bu artışların soğukta muhafazada, MAP içerisindeki nem miktarının yüksek olması ve nispeten su kaybının düşük olması nedeniyle çok az olduğunu söyleyebiliriz. Nitekim eriklerde yapılan benzer depolama çalışmalarında MAP koşullarının ağırlık kaybını sınırlandırdığı bildirilmiştir (Erkan ve Eski, 2012). Eriklerin 100 günlük soğukta muhafaza sonundaki ağırlık kaybı ortalamaları %0.43 (K) ile %0.27 (OA) arasında değişmiştir. Raf ömrü sürecinde muhafaza sonundaki ağırlık kayıpları soğukta muhafazaya oranla daha yüksek olmuştur. Bu değerler %4.66 (K) ile %3.06 (SA) arasında değişmiştir. Bu durumu raf ömrü koşullarındaki ortam sıcaklığının yüksek, oransal nemin düşük olmasıyla açıklayabiliriz. Muhafaza sonunda bütün uygulamaların, özellikle OA ve SA uygulamasının, kontrol grubuna oranla ağırlık kaybının azaltılmasında etkili olduğunu saptanmıştır. SA ve OA'nın ağırlık kaybı üzerine olan bu olumlu etkileri, solunum hızını azaltarak ve bozulmaları geciktirerek yaptığı düşünülmektedir. Nitekim Tareen ve ark. (2012), şeftalilerde yapmış oldukları çalışmada, SA'nın bozulmaları geciktirerek ve stomaların kapanmasına etki ederek ağırlık kaybını azalttığını rapor etmişlerdir. Martinez-Espla ve ark. (2014) OA uygulamasının meyvelerde hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığı artırarak bozulmaları geciktirdiğini ve dolaylı yoldan ağırlık kaybını geciktirebileceğini ifade etmişlerdir.

Meyve Eti Sertliği

Meyve eti sertliği, tüketiciler tarafından önemli bir kalite kriteri olup, eriklerin depolanabilme ve pazarlanabilme potansiyelinin tahmini için kullanılan en önemli parametrelerden biridir (Usenik ve ark., 2008). Eriklerde muhafaza sürecinde düzenli olarak sertlik kayıpları görülmüştür. Çalışmada K örneklerinde, başlangıçta 36.42 N olan sertlik değeri 100. gün sonunda 17.11 N'a kadar düşmüştür. Soğukta muhafaza sonunda en yüksek ortalama sertlik

değeri SA uygulamasından elde edilmiştir (31.51 N). Bunu sırasıyla PUT (31.27 N), OA (30.53 N), NO (29.98 N) ve K (28.69 N) uygulaması takip etmiştir. Oda koşullarında da, soğukta muhafazaya paralel bulgular elde edilmiştir. Raf ömrü süreci sonunda ortalamalar incelendiğinde, en yüksek (19.24 N) sertlik değeri SA uygulamasından elde edilirken, bunu PUT (19.08 N), OA (17.97 N), NO (17.82 N) ve K (17.04 N) uygulaması takip etmiştir (Çizelge 2).

PUT ve SA uygulamalarının, özellikle SA'nın, eriklerin meyve eti sertliğinin korunmasında en etkili uygulama olduğunu söyleyebiliriz. SA'nın meyve eti sertliği üzerine olan bu etkiyi etilen üretimini çeşitli yollarla

engelleyerek yaptığı düşünülmektedir. Benzer şekilde çalışmalarda SA'nın, etilenin öncül molekülü olan ACC'nin etilene dönüşümünü engelleyerek etilen üretimini baskıladığı (Asghari ve Aghdam, 2010) ve ACC sentaz ve ACC oksidaz enzimlerinin aktivitelerini engelleyerek etilen üretimini yavaşlattığı (Zhang ve ark., 2003) belirtilmiştir. Ayrıca Stanley erik çeşidinde derim sonrası farklı dozlarda SA uygulanarak yapılan çalışmada da, SA uygulamalarının meyve eti sertliğini korumada kontrol grubuna göre daha iyi olduğu (Sabır, 2017) ve Santa Rosa erik çeşidinde ise SA uygulamalarının hücre duvarının yapısının bozulmasını engelleyerek sertliği koruduğu (Davarynejad ve ark., 2015) rapor edilmiştir.

Çizelge 1. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza ve raf ömrü boyunca farklı uygulamaların ağırlık kaybı (%) üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)							
		U	0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K	-		0.10jk	0.19g-k	0.29e-h	0.49c	1.10a	0.43
	SA	-		0.25e-1	0.18g-k	0.27e-h	0.45cd	0.48c	0.32
	PUT	-		0.08k	0.16h-k	0.26e-h	0.38c-f	0.80b	0.34
	OA	-		0.09jk	0.17h-k	0.24f-j	0.39c-e	0.45cd	0.27
	NO	-		0.11i-k	0.21g-k	0.32d-g	0.45cd	0.77b	0.37
	ort			0.12	0.18	0.27	0.43	0.72	
			0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5	
Raf ömrü	K	1.02n		2.30i-n	3.60e-1	4.34d-1	7.03bc	9.63a	4.66
	SA	1.12mn		1.67k-n	2.17i-n	3.13g-n	4.15d-j	6.12b-d	3.06
	PUT	0.89n		1.44i-n	2.60h-n	4.66d-h	5.90b-e	7.07bc	3.76
	OA	0.83n		1.96j-n	2.17i-n	3.43f-m	4.94c-h	5.38b-g	3.12
	NO	1.03n		1.78k-n	3.10g-n	3.85d-k	5.49b-f	7.63ab	3.81
	ort	0.98		1.83	2.73	3.88	5.50	7.17	
		MS	U	MS × U		MS	U	MS × U	
SM		**	**	**	RÖ	**	**	**	

Küçük harfler muhafaza süresi × uygulama interaksiyonu arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$). U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, **: $p < 0.01$

Suda Çözünür Kuru Madde ve Titre Edilebilir Asit Miktarı

SÇKM değerlerinde soğukta muhafaza ve raf ömrü süresince dalgalanmalar olsa da başlangıç değerlerine göre artış meydana gelmiştir (Çizelge 3). Bu artışlar olgunlaşmanın ilerlemesi ile açıklanabilir. Benzer şekilde Serrano ve ark (2003) ile Diaz-Mula ve ark.

(2009) eriklerle ilgili çalışmalarında benzer bulgular tespit etmişlerdir. Soğukta muhafaza başlangıcında %13.63 olarak ölçülen SÇKM değerleri, 100 günlük muhafaza periyodu sonunda en yüksek %16.30 (NO) ve en düşük %14.40 (SA) olarak ölçülmüştür. Eriklerin oda koşullarında muhafazası sırasında soğukta muhafazaya benzer artışlar olmuş, hatta bu

Derim Sonrası Putresin, Nitrik Oksit, Oksalik ve Salisilik Asit, Uygulamalarının Black Diamond Erik Çeşidinde Depolama Süresince Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri

artışlar soğukta muhafazadan fazla olmuştur. Ancak uygulamaların SKÇM değeri üzerine etkisi oda koşullarında net olarak ortaya çıkmamıştır. SÇKM miktarının korunması bakımından SA ve OA uygulamaları en etkili uygulamalar olmuştur (Çizelge 3). SA'nın bu olumlu etkisini meyvelerde olgunlaşma metabolizmasını baskılamasına dayandırabiliriz.

Nitekim Davarynejad ve ark. (2015) Santa Rosa erik çeşidi ile yürüttükleri çalışmada, SÇKM miktarının SA uygulanan meyvelerde kontrol grubuna göre daha düşük olduğunu, ayrıca SA uygulamasının eriklerin SÇKM değerinin korunmasında PUT uygulamasından daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Çizelge 2. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza ve raf ömrü süresince farklı uygulamaların meyve eti sertliği (N) üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)							
		U	0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K	36.42	35.74	30.79	28.21	23.88	17.11	28.69b	
	SA	36.42	36.85	33.95	30.51	29.00	22.32	31.51a	
	PUT	36.42	35.96	34.08	32.76	27.82	20.55	31.27a	
	OA	36.42	36.68	36.39	29.85	24.58	19.24	30.53ab	
	NO	36.42	36.22	33.77	29.21	26.21	18.05	29.98ab	
	ort	36.42A	36.29A	33.80A	30.11B	26.30C	19.46D		
		0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5		
Raf ömrü	K	27.14	22.79	18.51	14.94	11.54	7.32	17.04b	
	SA	26.92	23.22	21.32	18.88	16.01	9.06	19.24a	
	PUT	27.56	24.66	20.52	18.13	14.38	9.26	19.08a	
	OA	26.89	25.88	17.71	15.13	13.66	8.52	17.97ab	
	NO	27.92	23.37	20.19	15.84	10.69	8.88	17.82ab	
	ort	27.29A	23.99B	19.65C	16.59D	13.25E	8.61F		
P		MS	U	MS × U	MS	U	MS × U		
	SM	**	*	ÖD	RÖ	**	**	ÖD	

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler ise uygulamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$). ÖD: Önemli değil, U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

Çizelge 3. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza boyunca farklı uygulamaların SÇKM (%) miktarı üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)							
		U	0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K	13.63	15.33	15.57	15.47	15.23	16.23	15.24a	
	SA	13.63	14.37	15.43	15.10	14.47	14.40	14.57b	
	PUT	13.63	13.97	13.97	15.17	15.13	14.87	14.46b	
	OA	13.63	14.53	14.43	15.00	15.44	15.47	14.75ab	
	NO	13.63	13.73	15.43	15.70	15.43	16.30	15.04ab	
	ort	13.63C	14.39B	14.97AB	15.29A	15.14A	15.45A		
		0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5		
Raf ömrü	K	14.97	15.57	16.10	16.57	16.43	16.20	15.97 ^{ÖD}	
	SA	14.93	15.13	15.27	15.63	15.67	16.17	15.47	
	PUT	14.73	15.40	16.00	16.33	16.07	15.97	15.75	
	OA	14.83	15.07	15.13	16.00	15.97	16.33	15.56	
	NO	14.70	15.43	15.53	15.67	15.93	17.20	15.74	
	ort	14.83D	15.32CD	15.61BC	16.04AB	16.01AB	16.37A		
P		MS	U	MS × U	MS	U	MS × U		
	SM	**	**	ÖD	RÖ	**	ÖD	ÖD	

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler ise uygulamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$). ÖD: Önemli değil, U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

Organik asit bakımından oldukça zengin olan taze meyvelerde, metabolik faaliyetlerin devam edebilmesi için organik asitlerin parçalandığı (yıkıldığı) ve olgunlaşma ile birlikte azaldığı bilinmektedir (Duan ve ark., 2011). Bu durumda TEA değerlerinin uzayan muhafaza süresince azalmış olması beklenen bir durumdur. Nitekim mevcut çalışmada soğukta muhafaza ve raf ömrü boyunca TEA değerleri başlangıç değerine göre azalmıştır. Soğukta muhafazada başlangıca göre (1.39 g 100mL⁻¹) en fazla asitlik kaybı, 100. gün sonunda, K (0.71 g 100mL⁻¹) uygulamasında olurken, en az kayıp SA (1.15 g 100mL⁻¹) uygulamasından elde edilmiştir. Raf koşullarında da soğukta muhafazaya benzer sonuçlar elde edilmiş ve TEA miktarının korunması bakımından en etkili uygulama SA

olmuş, bu uygulamayı OA ve PUT uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4). SA'nın meyvedeki asit içeriği değişimi üzerine olan bu olumlu etkisi, solunum hızını daha iyi baskılamasıyla açıklanabilir. Çünkü derim sonrası solunum hızında meydana gelen değişimlerin büyük oranda etilen mekanizmasına bağlı olduğu bilinmektedir (Sabır ve ark., 2013). Nitekim dışarıdan uygulanan SA'nın olgunlaşma ile birlikte artan etilen üretimini azalttığı (Asghari ve Aghdam, 2010), dolayısıyla içsel etilen üretimi ile birlikte azalma eğiliminde olan asitlik değerini de koruduğu belirtilmiştir (Bal ve Çelik, 2010). Çalışmada elde edilen etilen üretim miktarı ve solunum hızı değerleri de bu durumu destekler niteliktedir (Çizelge 5 ve 6).

Çizelge 4. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza boyunca farklı uygulamaların TEA (g 100mL⁻¹) miktarı üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)							
		U	0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K		1.39	1.27	1.06	0.83	0.86	0.71	1.02 _b
	SA		1.39	1.37	1.11	1.01	1.18	1.15	1.20 _a
	PUT		1.39	1.29	1.07	0.99	1.09	0.92	1.12 _{ab}
	OA		1.39	1.26	0.96	0.97	0.93	0.84	1.06 _b
	NO		1.39	1.27	1.07	0.86	0.91	0.73	1.04 _b
	ort		1.39A	1.29A	1.05B	0.93BC	0.99B	0.87C	
			0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5	
Raf ömrü	K		1.27	1.02	0.94	0.76	0.69	0.73	0.90 _b
	SA		1.29	1.31	1.06	0.94	0.91	1.01	1.09 _a
	PUT		1.29	1.28	0.99	0.90	0.88	0.97	1.05 _a
	OA		1.31	1.23	1.07	0.96	0.91	0.96	1.07 _a
	NO		1.30	1.23	0.99	0.89	0.82	0.85	1.01 _{ab}
	ort		1.29A	1.21A	1.01B	0.89BC	0.84C	0.90BC	
			MS	U	MS × U		MS	U	MS × U
		SM	**	**	ÖD	RÖ	**	**	ÖD

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler ise uygulamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0.05). ÖD: Önemli değil U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, *: p<0.05, **: p<0.01

Etilen Üretim Miktarı ve Solunum Hızı

Eriklerin soğukta muhafaza boyunca etilen üretimi düzenli olarak artmıştır. Oda koşullarında ise soğukta muhafazadaki gibi sürekli artışlar olmamış, etilen üretim miktarında dalgalanmalar saptanmıştır. Düzenli bir artış olmasa da

başlangıç değerlerine göre bütün uygulamalarda etilen üretim miktarı muhafaza sonunda artmış ve bütün uygulamalar K grubuna göre etilen üretimini oda koşullarında da baskılamıştır. Her iki koşulda da genel uygulama ortalamalarına bakıldığında, en yüksek etilen üretimi K

uygulamasında ölçülürken, en düşük değerler ise SA uygulamasında saptanmıştır. SA uygulamasını PUT uygulaması takip etmiştir (Çizelge 5). SA'nın eriklerde etilen üretimini baskılayarak olgunlaşma, yaşlanma ve

bozulmalarla ilgili metabolik faaliyetleri yavaşlattığı bilinmektedir. Farklı meyve türleri ile yapılmış çalışmalarda da SA'nın etilen sentezini ve/veya etkinliğini yavaşlatmada rol aldığı (Srivastava ve Dwivedi, 2000) rapor edilmiştir.

Çizelge 5. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza boyunca farklı uygulamaların etilen üretim miktarı ($\mu\text{LC}_2\text{H}_4 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$) üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)							
		U	0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K		0.46	0.63	0.84	0.93	1.07	1.69	0.94a
	SA		0.46	0.53	0.64	0.49	0.76	1.01	0.65c
	PUT		0.46	0.50	0.60	0.49	0.84	1.22	0.68bc
	OA		0.46	0.52	0.50	0.61	0.98	1.64	0.78abc
	NO		0.46	0.51	0.78	0.80	0.98	1.58	0.85ab
	ort		0.46C	0.54C	0.67C	0.66C	0.92B	1.43A	
			0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5	
Raf ömrü	K		0.72	0.66	0.75	1.32	2.09	2.62	1.36a
	SA		0.63	0.56	0.76	0.65	0.98	1.67	0.88b
	PUT		0.57	0.85	0.87	0.94	1.03	1.57	0.97b
	OA		0.60	0.55	0.68	1.12	1.45	1.87	1.04b
	NO		0.63	0.77	0.76	1.01	1.23	2.38	1.13ab
	ort		0.63D	0.68CD	0.76CD	1.01BC	1.36B	2.02A	
			MS	U	MS × U		MS	U	MS × U
		SM	**	**	ÖD	RÖ	**	**	ÖD

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler ise uygulamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$). ÖD: Önemli değil U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, **: $p < 0.01$

Başlangıçta yüksek olan solunum hızı değerleri ($15.38 \text{ mLCO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$), muhafazanın 20. gününde azalmıştır ($9.36\text{-}10.99 \text{ mLCO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ arasında). Soğukta muhafazanın ilerleyen günlerinde (uygulamalara göre değişmekle beraber) tekrar bir artış olmuş ancak muhafaza sonunda solunum hızı değerleri tekrar azalmıştır. Eriklerin solunum hızının, oda koşullarında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 6). Nitekim Erkan ve Pekmezci (1997), artan ortam sıcaklığının meyvelerde tüm biyokimyasal reaksiyonlar gibi solunumu da hızlandırdığını belirtmişlerdir. Raf ömrü sürecinde solunum hızı değerlerinde muhafaza periyodu boyunca dalgalanmalar saptanmıştır. Ancak uygulamalara göre değişmeksizin 60+5 günlük periyot sonunda solunum hızında azalmalar gözlemlenmiştir. Özellikle 100+5 günlük muhafaza sonunda solunum hızı değerleri başlangıç değerlerine göre önemli ölçüde azalmıştır (Çizelge 6). Bu azalışı

ürünlerin aşırı olgunlaşması ile birlikte metabolik faaliyetlerinin azalması ve bununla bağlantılı olarak solunum hızlarının da yavaşlamasıyla açıklayabiliriz. Genel uygulama ortalamaları dikkate alındığında her iki koşulda da en yüksek değer K uygulamasından saptanırken, en düşük değer SA uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 6). SA'nın solunumun farklı aşamalarında (glikozis aşamasında, krebs döngüsünde ya da solunumla ilgili enzim aktivitelerini azaltmak yolu ile) rol oynayarak solunum aktivitesini azalttığı bildirilmiştir (Supapvanich ve Promyou, 2013). SA'nın solunum hızını yavaşlattığı erikte (Sharma ve Sharma, 2016) ve armutta (Onursal ve ark., 2016) yürütülen çalışmalarda rapor edilmiştir.

Duyusal değerlendirmeler

Dış görünüş ve tat, tüketicinin ürünü alırken tercihini etkileyen en önemli faktörlerdendir (Bal,

2009). Muhafaza süresinin uzamasının ürünlerin dış görünüş ve tat gibi duyu kalite parametrelerini olumsuz etkilediği bilinmektedir (Echeverria ve ark., 2008). Çalışmada uzayan muhafaza süresine paralel olarak hem tat puanları hem de dış görünüş puanları azalmıştır. Özellikle oda koşullarında muhafazanın son dönemlerinde

(genellikle 80+5. günden sonra) dış görünüş ve tat puanları oldukça düşmüştür (veriler gösterilmemiştir). Genel olarak dış görünüşün ve tadın korunması açısından SA ve OA en iyi uygulamalar olmuş, bunları PUT takip etmiştir. Bu uygulamaların dış görünüşteki olumlu etkisini ağırlık kaybını azaltmasıyla ilişkilendirebiliriz.

Çizelge 6. Black Diamond erik çeşidinde soğukta muhafaza boyunca farklı uygulamaların solunum hızı ($\text{mLCO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) üzerine etkileri

		Muhafaza süresi (gün)						
U		0	20	40	60	80	100	ort
Soğukta muhafaza	K	15.38	10.99	13.66	13.68	12.28	10.80	12.80 ^a
	SA	15.38	9.99	10.04	11.01	8.58	8.98	10.66 ^b
	PUT	15.38	9.69	10.68	11.22	10.52	9.30	11.13 ^{ab}
	OA	15.38	10.21	12.85	12.74	9.75	8.83	11.63 ^{ab}
	NO	15.38	10.18	12.82	13.93	10.58	9.22	12.02 ^{ab}
	ort	15.38A	10.21CD	12.01BC	12.51B	10.34BCD	9.43D	
		0+5	20+5	40+5	60+5	80+5	100+5	
Raf ömrü	K	18.14ab	20.48a	18.36ab	17.28a-e	12.70f-1	9.80 ₁	16.12
	SA	16.65a-f	14.80b-h	16.40a-f	17.21a-e	13.55c-1	10.32 ₁	14.82
	PUT	17.01a-f	16.05a-g	17.98a-c	18.48ab	13.52d-1	11.55h ₁	15.77
	OA	18.45ab	18.37ab	17.42a-d	16.88a-f	13.34d-1	11.45h ₁	15.98
	NO	18.15ab	18.25ab	17.20a-e	17.74a-d	12.84e-1	11.92g-1	16.02
	ort	17.68	17.59	17.47	17.52	13.19	11.01	
P	MS	U	MS × U		MS	U	MS × U	
	SM	**	*	ÖD	RÖ	**	*	*

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler ise uygulamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$). ÖD: Önemli değil U: Uygulama, MS: Muhafaza süresi, SM: Soğukta muhafaza, RÖ: Raf ömrü, K: Kontrol, SA: Salisilik asit, PUT: Putresin, OA: Oksalik asit, NO: Nitrik oksit, ort: Ortalamalar, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

SONUÇ

Derim sonrası uygulanan SA, PUT, OA ve NO'nun Black Diamond erik çeşidinin soğukta depolanma süre ve kalitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, ağırlık kayıplarının azaltılması, meyve eti sertliğinin, SÇKM ve TEA miktarının korunması ve solunum hızının ve etilen üretim miktarının baskılanması bakımından bütün uygulamalar kontrol uygulamasına göre daha etkili bulunmuştur. Ancak en etkili uygulama SA olmuş ve bu uygulamayı OA ve PUT uygulamaları takip etmiştir. OA ve PUT uygulamaları neredeyse benzer düzeyde etkili olmuştur. Sonuç olarak, çalışmada irdelenen bütün kalite kriterleri dikkate alındığında, SA

uygulamasının Black Diamond erik çeşidinin muhafaza süresini belirtilen koşullarda kontrol grubuna oranla 20 gün kadar uzattığı söylenebilir.

TEŞEKKÜR

4333-D2-15 No'lu Proje ile bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Asghari M, Aghdam MS, 2010. Impact of Salicylic Acid on Post-Harvest Physiology of Horticultural Crops. Trends in Food Science Technology, 21 (10): 502-509.

- Bal E, 2009. Hasat Sonrası Potasyum Permanganat, UV-C, Salisilik Asit ve Sıcaklık Uygulamalarının Kivi Kalitesi ve Muhafaza Süresi Üzerine Etkileri. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Bal E, Celik S, 2010. The Effects of Postharvest Treatments of Salicylic Acid and Potassium Permanganate on the Storage of Kiwifruit. *Bulgarian Journal of Agricultural Sciences*, 16 (2): 576-584.
- Bouchereau A, Aziz A, Larher F, Martin-Tanguy J, 1999. Polyamines and Environmental Challenges, Recent Development. *Plant Science*, 140: 103-125.
- Crisosto CH, Kader AA, 2000. Plum and Fresh Prune Postharvest Quality Maintenance Guidelines. Davis, CA, Department of Pomology, University of California Communication Services, <http://kare.ucanr.edu/files/123829.pdf> (Erişim Tarihi: 27.03.2019).
- Davarynejad GH, Zarei M, Nasrabadi ME, Ardakani E, 2015. Effects of Salicylic Acid and Putrescine on Storability, Quality Attributes and Antioxidant Activity of Plum cv. Santa Rosa. *Journal of Food Science and Technology*, 52 (4): 2053-2062.
- Diaz-Mula HM, Zapata PJ, Guillen F, Martinez-Romero D, Castillo S, Serrano M, Valero D, 2009. Changes in Hydrophilic and Lipophilic Antioxidant Activity and Related Bioactive Compounds during Postharvest Storage of Yellow and Purple Plum Cultivars. *Postharvest Biology and Technology*, 51 (3): 354-363.
- Duan J, Wu R, Strik BC, Zhao Y, 2011. Effect of Edible Coatings on the Quality of Fresh Blueberries (Duke and Elliott) under Commercial Storage Conditions. *Postharvest Biology and Technology*, 59 (1): 71-79.
- Echeverria G, Graell J, Lara I, López ML, 2008. Physicochemical Measurements in Mondial Gala® Apples Stored at Different Atmospheres, Influence on Consumer Acceptability. *Postharvest Biology and Technology*, 50 (2-3): 135-144.
- Erbaş D, Koyuncu MA, 2016. 1-Metilsiklopropen Uygulamasının Angeleno Erik Çeşidinin Depolanma Süresi ve Kalitesi Üzerine Etkileri, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 53 (1): 43-50.
- Erkan M, Eski H, 2012. Combined Treatment of Modified Atmosphere Packaging and 1-Methylcyclopropene Improves Postharvest Quality of Japanese Plums. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 36: 563-575.
- Erkan M, Pekmezci M, 1997. Meyvelerde Solunum ve Solunuma Etki Eden Faktörler. *Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10 (1): 261-273.
- Göksel Z, 2011. Bazı Ön İşlemlerin Kirazın Depolama Ömrü Üzerine Etkileri. *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)*.
- Huang H, Jing G, Guo L, Zhang D, Yang B, Duan X, Ashraf M, Jiang Y, 2013. Effect of Oxalic Acid on Ripening Attributes of Banana Fruit During Storage. *Postharvest Biology and Technology*, 84 (2013): 22-27.
- Jin P, Zhu H, Wang L, Shan T, Zheng Y, 2014. Oxalic Acid Alleviates Chilling Injury in Peach Fruit by Regulating Energy Metabolism and Fatty Acid Contents. *Food Chemistry*, 161: 87-93.
- Khan AS, Singh Z, 2008. 1-Methylcyclopropene Application and Modified Atmosphere Packaging Affect Ethylene Biosynthesis, Fruit Softening, and Quality of Tegan Blue Japanese Plum during Cold Storage. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 133: 290-299.
- Khan AS, Singh Z, 2010. Pre-harvest Application of Putrescine Influences Japanese Plum Fruit Ripening and Quality. *Food Science and Technology International*, 16 (1): 53-64.
- Khan AS, Singh Z, Abbasi NA, 2007. Pre-Storage Putrescine Application Suppresses Ethylene Biosynthesis and Retards Fruit Softening During Low Temperature Storage in Angelino Plum. *Postharvest Biology and Technology*, 46 (1): 36-46.
- Khan SK, Singh Z, 2009. 1-MCP Application Suppresses Ethylene Biosynthesis and Retards Fruit Softening during Cold Storage of Tegan Blue Japanese Plum. *Postharvest Biology and Technology*, 176: 539-544.
- Luo Z, Chen C, Xie J, 2011. Effect of Salicylic Acid Treatment on Alleviating Postharvest Chilling Injury of Qingnai Plum Fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 62 (2): 115-120.
- Manjunatha G, Lokesh V, Neelwarne B, 2010. Nitric Oxide in Fruit Ripening, Trends and Opportunities. *Biotechnology Advances*, 28: 489-499.

- Martinez-Espla A, Zapata PJ, Valero D, Garcia-Viguera C, Castillo S, Serrano M, 2014. Preharvest Application of Oxalic Acid Increased Fruit Size, Bioactive Compounds, and Antioxidant Capacity in Sweet Cherry Cultivars (*Prunus avium* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62: 3432-3437.
- Menniti AM, Gregori R, Donati I, 2004. 1-Methylcyclopropene Retards Postharvest Softening of Plums. *Postharvest Biology and Technology*, 31 (3): 269-275.
- Onursal CE, Güneşli A, Seçmen T, Eren İ, Koyuncu MA, Erbaş D, 2016. Hasat Sonrası Salisilik Asit Uygulamasının Dr. Jules Guyot Armut Çeşidinde Muhafaza ve Raf Ömrü Kalitesi Üzerine Etkileri. *Bahçe*, 45 (Özel sayı): 188-193.
- Özeker E, 2005. Salisilik Asit ve Bitkiler Üzerindeki Etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 42 (1): 213-223.
- Peano C, Giuglioli NR, Girgenti V, Palma A, D'Aquino S, Sottile F, 2017. Effect of Palletized MAP Storage on the Quality and Nutritional Compounds of the Japanese Plum cv. Angeleno (*Prunus salicina* Lindl.) *Journal of Food Processing and Preservation*, 41: e12786.
- Plich H, Michalczuk L, 1999. The Effect of Storage Conditions and Date of Picking on Storability and Quality of Some Plum (*Prunus domestica* L.) Fruit Cultivars. *Acta Horticulturae*, 485: 301-307.
- Sabır F, 2017. Erikte Salisilik Asit Uygulamalarının Soğukta Depolama Süresince Kalite Değişimlerine Etkisi. *Meyve Bilimi*, 1 (Özel): 40-45.
- Sabır FK, Yiğit F, Taşkın S, 2013. Fuji Elma Çeşidinde Salisilik Asit Uygulamalarının Soğukta Depolama Süresince Kaliteye Olan Etkileri. *Alatırım*, 12 (1): 19-25.
- Serrano M, Martínez-Romero D, Guillén F, Valero D, 2003. Effects of Exogenous Putrescine on Improving Shelf Life of Four Plum Cultivars. *Postharvest Biology and Technology*, 30: 259-271.
- Sharma S, Sharma RR, 2016. Impact of Staggered Treatments of Novel Molecules and Ethylene Absorbents on Postharvest Fruit Physiology and Enzyme Activity of Santa Rosa Plums. *Scientia Horticulturae*, 198: 242-248.
- Singh SP, Singh Z, Swinny EE, 2009. Postharvest Nitric Oxide Fumigation Delays fruit Ripening and Alleviates Chilling Injury during Cold Storage of Japanese Plums (*Prunus salicina* Lindell). *Postharvest Biology and Technology*, 53 (3): 101-108.
- Srivastava MK, Dwivedi UN, 2000. Delayed Ripening of Banana Fruit by Salicylic Acid. *Plant Science*, 158 (1-2): 87-96.
- Supapvanich S, Promyou S, 2013. Efficiency of Salicylic Acid Application on Postharvest Perishable Crops. In: Hayat S, Ahmad A, Alyemeni M. (Eds.), *Salicylic Acid*, pp. 339-355, Springer Publishing, Dordrecht.
- Tareen MJ, Abbasi NA, Hafiz IA, 2012. Postharvest Application of Salicylic Acid Enhanced Antioxidant Enzyme Activity and Maintained Quality of Peach cv. Flordaking Fruit during Storage. *Scientia Horticulturae*, 142: 221-228.
- Usenik V, Kastelec D, Veberič R, Štampar F, 2008. Quality Changes during Ripening of Plums (*Prunus domestica* L.). *Food Chemistry*, 111: 830-836.
- Wu F, Zhang D, Zhang H, Jiang G, Su X, Qu H, Jiang Y, Duan X, 2011. Physiological and Biochemical Response of Harvested Plum Fruit to Oxalic Acid During Ripening or Shelf-life. *Food Research International*, 44 (5): 1299-1305.
- Zhang DD, Cheng GP, Li J, Yi C, Yang E, Qu HX, 2007. Effect of Nitric Oxide on Disorder Development and Quality Maintenance of Plum Stored at Low Temperature. *Acta Horticulture*, 804: 549-554.
- Zhang Y, Chen K, Zhang S, Ferguson I, 2003. The Role of Salicylic Acid in Postharvest Ripening of Kiwifruit. *Postharvest Biology and Technology*, 28 (1): 67-74.

Ozon ve Fungisit Uygulamalarının Narda Soğukta Depolama Boyunca Meyve Kalitesi Değişimi Üzerine Etkileri

Hakan BOLEL¹ Mehmet Ali KOYUNCU^{1*} Derya ERBAŞ¹

ÖZET: Çalışmada, ozon ve fungusit uygulamalarının Hicaznar nar çeşidinde soğukta depolama boyunca meyve kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum dönemde derilen meyveler zaman kaybetmeden laboratuvara getirilmiş ve üç gruba ayrılmıştır. Üzerinde hiçbir uygulama yapılmayan ilk grup kontrol meyveleri olarak kullanılmıştır. İkinci grup meyvelere bir ozon jeneratörü vasıtasıyla hava sızdırmaz bir kabin içerisinde 6 saat boyunca 4 ppm ozon uygulanmıştır. Son grup örnekler ticari uygulamalarda olduğu gibi fungusit (%0.9'lük prokloraz) çözeltisine 10 sn süreyle daldırılmıştır. Uygulamalardan sonra, meyveler modifiye atmosferli poşetler içinde 6°C ve %90±5 oransal nem koşullarında 5 ay boyunca depolanmıştır. Başlangıçta ve birer aylık aralıklar ile ağırlık kaybı (%), suda çözünebilir kuru madde (%), titre edilebilir asitlik (g 100mL⁻¹), solunum hızı (mL.CO₂ kg⁻¹s⁻¹), poşet içi gaz kompozisyonu (%), meyve kabuk rengi ve duyuşal değerlendirme analizleri yapılmıştır. Duyuşal değerlendirme sonuçları dikkate alındığında, ozon ve fungusit uygulamalarından kontrol grubuna kıyasla daha iyi sonuçlar alınmıştır. Fungisit uygulamasının narların ağırlık kaybı ve solunum hızı üzerine etkisi istatistik olarak önemli olmuştur. Sonuç olarak, fungusit ve ozon uygulamaları Hicaznar çeşidi meyvelerinin soğukta depolanma süresinin uzatılması ve derim sonrası kalitesinin korunmasında etkili olmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Punica granatum*, ozon, fungusit, kalite, modifiye atmosfer

The Effects of Ozone and Fungicide Treatments on the Fruit Quality Changes of Pomegranate during Cold Storage

ABSTRACT: In the study, the effects of ozone and fungicide treatments on the fruit quality of Hicaznar pomegranate during storage were investigated. Fruit harvested at optimum harvest time transported to laboratory, immediately and divided into three groups. Non-treated first group was used as control group. Second group was exposed to ozone gas (4 ppm) by ozone generator in a gas-tight cabinet for 6 h. Last group was dipped into fungicide (0.9 % prochloraz) solution for 10 seconds. After treatments, pomegranates were placed in modified atmosphere package (MAP) and stored at 6°C and 90±5% relative humidity for 5 months. Weight loss (%), soluble solid content (%), titratable acidity (g 100mL⁻¹), respiration rate (mLCO₂ kg⁻¹h⁻¹), gas composition in package (%), fruit skin color and sensory evaluation were determined initially and at one month intervals. Ozone and fungicide treatments gave the best results in terms of sensory evaluations compared to control group. Fungicide treatment was significantly reduced the weight loss and respiration rate of pomegranates. As a result, ozone and prochloraz treatments were effective to prolong the storage life and maintain the post-harvest quality of Hicaznar pomegranate.

Keywords: *Punica granatum*, ozone, fungicide, sensory quality, modified atmosphere

¹ Hakan BOLEL (Orcid ID: 0000-0002-3328-6370), Mehmet Ali KOYUNCU (Orcid ID: 0000-0003-4449-6709), Derya ERBAŞ (Orcid ID: 0000-0001-5675-3907), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mehmet Ali KOYUNCU, e-mail: koyuncu.ma@gmail.com

Bu çalışma Hakan BOLEL'in yüksek lisans tezinin bir bölümüdür. Ayrıca çalışma 16-18 Eylül 2017 tarihinde Tekirdağ'da düzenlenen '2nd International Balkan Agriculture Congress' isimli kongrede sözlü sunum olarak sunulmuş ve özet metin olarak yayımlanmıştır.

GİRİŞ

Nar Türkiye’de ve diğer ülkelerde çok eski zamanlardan beri bilinmesine rağmen son zamanlarda yetiştirme tekniği, depolama ve taşıma alanlarında yapılan çalışmalar sonucu fazla tanınan, üretimi, tüketimi ve ticareti artan bir meyve durumuna gelmiştir. Ülkemizde yaygın olarak yetiştiriciliği ve ihracatı yapılan nar çeşidi Hicaznar’dır. Bu çeşit kırmızı kabuğu, koyu kırmızı daneleri, mayhoş tadıyla Avrupa ülkelerinde beğeni kazanmış olup, ihracatı yıldan yıla artmaktadır. Ayrıca verimli bir çeşit oluşu, taşımaya ve muhafazaya uygunluğu ile de ön plana çıkmıştır (Bolel, 2017). Ülkemizde nar üretim miktarı yıllara göre sürekli artış göstermekte olup, 2008 yılında 127.760 ton iken, 2018 yılında 537.847 tona ulaşmıştır (TUIK, 2019). Dünyada giderek artan sağlıklı beslenme bilinci nedeniyle fonksiyonel gıdalar ve bu gıdaların fonksiyonel bileşenleri üzerine yapılan çalışmalar da artmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda narın fonksiyonel gıdalar sınıfında yer alan bir meyve olduğu belirtilmiştir. Bu özelliğinin de içermiş olduğu antioksidanlar, polifenolik maddeler ve C vitamini içeriğinden ileri geldiği bildirilmektedir (Şahin ve Yazıcı, 2007).

Ülkemizde son yıllarda nar üretimindeki artış; derim, ambalaj, muhafaza ve taşıma işlemlerinin önem kazanmasına neden olmuştur. Bu nedenle üretim artışına paralel olarak nar meyvesinin muhafaza süresinin uzatılması da büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda üretim verilerine baktığımızda, artışı en fazla olan meyvelerin başında gelen narın bu artışa paralel olarak tüketiminde, pazarlanmasında ve işlenmesinde sorunların olacağı da kaçınılmazdır. Ülkemizde nar meyveleri hala uygun olmayan koşullarda muhafaza edilmekte ve bunun sonucu olarak uzun süre muhafaza edilebilme özelliği olan bu meyveler bile kısa süre içerisinde bozulmaktadır. Pazardaki yığılmaları önlemek, üreticinin ürününü daha yüksek fiyatlarla satabilmesini sağlamak ve sanayiye işlenen ürün

miktarını da artırmak için soğukta muhafaza büyük önem arz etmektedir (Selçuk, 2012). Nar meyveleri 5-6°C’nin altındaki sıcaklıklarda 2 aydan daha fazla bir süre depolandığı zaman özellikle meyveyi odacıklara ayıran zar kısımlarında üşüme zararı meydana gelmekte olup (Elyatem ve Kader, 1984) kabuk kahverengileşmesi, yüzeysel kabuk yanıklığı ve çürümelere karşı daha hassas olmaktadır. Çoğu zaman bu belirtiler danelere kadar ulaşmakta ve meyvenin hem iç kalitesi hem de dış kalitesini düşürmektedir. Nar meyvelerini en az kalite kaybı ile uzun süre depolamak için çeşitli derim sonrası uygulamalar ve teknolojiler kullanılmaktadır. Kontrollü ve modifiye atmosfer teknolojileri, kaplama maddeleri uygulamaları, derim sonrası farklı kimyasal ve doğal maddelerin kullanımı bunların arasında sayılabilir (Artes ve ark., 1998; 2000a,b; Nanda ve ark., 2001). Ayrıca ozonda benzer amaçlarla kullanılan derim sonrası uygulamalardan bir tanesidir.

Ozon üç oksijen atomundan oluşan gaz halinde bir molekül (O_3) olup, oda sıcaklığında renksiz, karakteristik kokusu olan bir gazdır. Bu karakteristik kokusu nedeniyle ortamda hemen fark edilir ve uygulamada bu özelliği kullanıcıya büyük fayda sağlamaktadır. Ozon 19. yy’dan bu yana içme sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Graham, 1997). Bu gün 30 farklı endüstri alanında ozon yüksek orandaki oksitleme özelliği (oksidant) nedeniyle ticari olarak kullanılmaktadır. Çünkü yaygın olarak dezenfektan maddelere oranla çok farklı mikroorganizma grubuna karşı etkilidir (Sharma ve ark., 2003). Ancak yüksek dozda ya da uzun süreli ozon uygulamalarının meyvenin dış görünüşünü, tadını ve aromasını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Bülüç (2019) Hicaznar nar çeşidinde yüksek doz ozon uygulamalarının meyvenin kabuk renk değerlerini istenmeyen yönde değiştirdiğini bildirmiştir. Araştırmacı bu durumun ozonun yüksek oksitleme gücünden kaynaklandığının belirtmiştir.

Bu bilgiler doğrultusunda çalışmada, nar muhafazasında yoğun olarak kullanılan fungusite alternatif bir uygulama olabileceği düşünülen ozonun Hicaznar çeşidinde soğukta depolama boyunca meyve kalitesi değişimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Meyve materyali, derim ve uygulamalar

Çalışmada Muğla'nın Fethiye İlçesi'nin Arifler Köyünde bulunan 5×5 m sıra üzeri ve sıra arası şeklinde dikilmiş 10 yaşlı Hicaznar (07 N 08) nar çeşidine ait meyveler kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan meyveler, meyve iriliği ve şekli ile asit içeriği (\leq % 1.85) dikkate alınarak (Elyatem ve Kader, 1984; Karaçalı, 2009) optimum dönemde derilmiştir. Derilen meyveler vakit kaybetmeden Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Derim Sonrası Fizyolojisi Laboratuvarına getirilmiştir. Yaralı ve bereli olanlar ayrıldıktan sonra meyveler uygulamalar için 3 gruba ayrılmıştır. Birinci grup meyveler ileride ortaya çıkabilecek fungus kaynaklı hastalıkları önlemek amacı ile oda koşullarında fungusit [% 0.9'luk prokloraz (N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1carboxamide)] çözeltisine 10 sn süreyle daldırıldıktan sonra kurutmak amacıyla 6°C'de 1 gece bekletilmiştir. İkinci grup meyveler, özel olarak geliştirilmiş gaz geçirmez bir kabin içerisinde 6 s süre ile 4 ppm dozunda ozon gazı uygulamasına tabi tutulmuştur. Üçüncü grup meyveler ise hiçbir uygulama yapılmadan aynı sıcaklıkta bir gece bekletilerek kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Uygulamalardan sonra meyveler belirli oranda gaz ve su buharı geçirgenliğine sahip MAP (Xtend) içerisine yerleştirilerek 6°C ve %90±5 oransal nemde 5 ay süre ile muhafaza edilmiştir. Depolama boyunca aylık aralıklarla soğuk odalardan çıkartılan meyvelerde aşağıda belirtilen bazı fiziksel ve kimyasal analizler yapılmıştır.

İstatistik Analiz: Deneme tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü ve her tekerrürde 10 adet meyve olacak şekilde yürütülmüştür. Sonuçların istatistik olarak değerlendirilmesinde JMP paket programı kullanılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar Tukey çoklu karşılaştırma testine ($p<0.05$) göre gruplandırılmıştır.

Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Ağırlık kayıpları: Deneme periyodunun başlangıcında tartılarak depoya yerleştirilen modifiye atmosfer poşetleri, her analiz döneminde depodan alınarak 0.01 g duyarlılıktaki dijital bir terazi (Scaltec SBA51) ile tartılmış ve başlangıç ağırlığı ile oranlanarak ağırlık kayıpları (%) belirlenmiştir.

Meyve kabuk rengi: Depolama başlangıcında ve her analiz döneminde meyve kabuk renginde meydana gelen değişimler Minolta CR-300 marka renk ölçme cihazı ile L^* , a^* , b^* cinsinden belirlenmiştir. Elde edilen a^* ve b^* verileri kullanılarak kroma ($\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$) ve hue° ($\tan^{-1}(b^*/a^*)$) değerleri hesaplanmıştır.

Suda çözünebilir kuru madde miktarı: Depolama başlangıcında ve her analiz döneminde meyve usaresindeki suda çözünebilir kuru madde miktarı (SÇKM) digital refraktometre (Atago) ile % olarak belirlenmiştir.

Titre edilebilir asit miktarı: Depolama başlangıcında ve her analiz döneminde depodan alınan meyve örneklerinden elde edilen meyve usaresi süzöldükten sonra, süzöntüden 10 mL örnek alınmıştır. WTW Inolab pH-Level2 model dijital pH metre probu hazırlanan meyve suyuna daldırılarak pH değeri ölçülmüş, okunan değer 8.1'e gelinceye kadar 0.1 N NaOH titre edilmiştir. Titre edilebilir asitlik miktarı (TEA), harcanan baz üzerinden sitrik asit cinsinden ($g\ 100mL^{-1}$) hesaplanmıştır.

MAP içi gaz bileşimi: Poşet içi gaz bileşimleri (O_2 ve CO_2), Systec Instrument Gaspac marka infrared gaz analizörü ile % olarak ölçülmüştür.

Solunum hızı ölçümleri: Meyveler, 4 L hacmindeki tamamen gaz sızdırmaz kavanozlara 2-3 meyve konularak, 20°C sıcaklıkta belirli süre bekletilmiş ve enjektör yardımıyla gaz örnekleri alınarak hemen gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Elde edilen CO₂ verileri kullanılarak solunum hızı (mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹) hesaplanmıştır.

Duyusal değerlendirmeler: Depolama başlangıcında ve her analiz döneminde depolardan çıkartılan meyvelere, 7 panelist tarafından dış görünüş ve tat bakımından duyuşal değerlendirme yapılmıştır. Dış görünüş için 1-9 skalası (1-3:pazarlanamaz, 5:pazarlanabilir,7:iyi, 9:çok iyi) ve tat için 1-5 skalası (1:çok kötü, 2:kötü, 3:orta, 4:iyi, 5:çok iyi) kullanılmıştır (Erbaş ve Koyuncu, 2016).

Meyvelerde çürüme oranları ve üşüme zararı: Her dönem depodan çıkarılan meyveler kontrol edilerek çürüme olan meyvelerin sayıları belirlenmiştir. Bütün uygulamalarda depolama sonunda çürüyen meyve sayıları başlangıçtaki meyve sayısına oranlanarak % olarak hesaplanmıştır. Üşüme zararı değerlendirmesi 0-5 skalasına göre yapılmıştır. 0: kahverengileşme yok, 1: %10 kahverengileşme, 2: %25 kahverengileşme, 3: %50 kahverengileşme, 4: %75 kahverengileşme, 5: %100 kahverengileşme olarak değerlendirilmiştir (Selçuk, 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağırlık Kaybı: Ağırlık kaybı doğrudan ürün ağırlığındaki azalmayı ifade ettiği için depolamada son derece önemli ticari bir parametredir. Depolama süresine paralel olarak ağırlık kayıplarında artış olmuş ve bu değişim üzerine depolama süresi ve uygulamaların etkisi istatistik olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Muhafaza sonunda (5. ayda) en düşük ağırlık kaybı kimyasal (%3.59) uygulamasından elde edilirken, bunu ozon (%4.08) ve kontrol örnekleri, (%4.23) takip etmiştir (Çizelge 1). Görüldüğü gibi depolama boyunca MAP'ta muhafaza edilen tüm meyvelerde ağırlık kaybı narlar için sınır değer olarak kabul edilen %5'in

(Nerya ve ark., 2006; Şen ve Eroğul, 2012) altında kalmıştır. Bunu MAP'larda su buharı geçirgenliğinin sınırlı olmasına ve buna bağlı olarak poşet içi nispi nem değerlerinin yüksek seyretmesine dayandırabiliriz. Nitekim Karaçalı (2009), taze ürünlerin derimden sonra da bünyelerinde yüksek oranda su bulunduğunu ve meyvelerdeki ağırlık kaybının büyük bölümünü su kaybının oluşturduğunu, yine Veraverbeke ve ark. (2003) depolama sırasında ortamın oransal nem miktarının ürünün su kaybında dikkate değer bir etkisinin olduğunu bildirmiştir. Ayrıca MAP'ların, ürünün çevresinde nispeten nemin ve CO₂'in yüksek, O₂'nin ise düşük olduğu bir atmosfer oluşturarak solunumu yavaşlatmasının yanında su kaybını da önlemede önemli bir rol oynadığını belirtmiştir (Manolopoulou ve Mallidis, 1999). Mevcut çalışmada ozon uygulanmış meyvelerde ortalama ağırlık kaybının (%2.29) fungusit uygulananlar (%1.89) kadar olmasa da kontrole (%2.40) kıyasla düşük bulunması dikkate değer bulunmuştur. Genel olarak ağırlık kaybıyla ilgili elde edilen sonuçların literatür bulgularıyla uyumlu olduğu söylenebilir (Kirpi, 2010; Selçuk, 2012; Öz ve ark., 2015).

MAP İçi Gaz Bileşimleri ve Solunum Hızı:

Soğukta depolama boyunca MAP içerisindeki O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Çizelge 1'de sunulmuştur. Uygulamaların her iki gaz bileşimi üzerine etkisi istatistik olarak önemsiz çıkarken, depolama sürelerinin etkili olduğu bulunmuştur (p<0.05). Gerek O₂ gerekse CO₂ konsantrasyonları depolama süresince poşet içindeki ürünün solunum hızları ve ambalaj malzemelerinin gaz geçirgenliğine bağlı olarak kısmen dalgalanmalar göstermiş, ancak 5 aylık muhafaza sonunda tüm uygulamalarda O₂ miktarları başlangıca göre azalmıştır.

Beklendiği gibi bunun aksine CO₂ konsantrasyonları depolama sonunda başlangıç değerine göre artmıştır. Çizelge 1'de görüldüğü gibi ortalama O₂ değeri depolamanın birinci

ayında %16.30'a düşmüş, bundan sonraki 4 aylık sürede %15.05 ile %15.92 arasında değişmiştir. Benzer şekilde poşet içi CO₂ konsantrasyonları depolamanın ilk aylarında belirli bir orana kadar yükselmiş ve kalan sürede benzer değerler göstermiştir. Yazıcı ve ark. (2005) ve Selçuk (2012) aynı nar çeşidinde MAP içi O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarının depolama süresince benzer bir değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu durum MAP teknolojisinin belirli bir sıcaklıkta içinde bulunan ürünün solunum hızı ve ambalaj malzemesinin gaz geçirgenliğine bağlı olarak poşetlerde O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarını belirli bir seviyede tuttuğunu göstermektedir. Bu

çalışmada kullanılan MA poşetleri de depolama sonunda ortalama %15'ler seviyesinde O₂ ve %6'lar oranında CO₂ ayarlayabilecek ölçüde üretilmiştir. Çalışmada ortalama değerler incelendiğinde uygulamaların meyvelerin solunum hızları üzerine dikkate değer bir etkisinin olmadığı rahatlıkla görülebilecektir. İstatistik olarak önemli olmasa da kimyasal uygulanmış narların bulunduğu poşetlerde, ortalama O₂ değerinin en yüksek (%16.68) ve CO₂'nin en düşük (%5.27) olması bu uygulamanın solunumu kısmen baskıladığını göstermektedir.

Çizelge 1. Soğukta depolama boyunca Hicaznar nar çeşidinde ağırlık kaybı, solunum hızı ve MAP içi gaz bileşimi değişimi

Ö	U	Muhafaza süresi (gün)						
		0	30	60	90	120	150	ort.
Ağırlık kaybı (%)	K	-	0.97	1.72	2.09	3.00	4.23	2.40 ^a
	O ₃	-	0.81	1.29	2.29	2.96	4.08	2.29 ^a
	Kim.	-	1.07	0.77	1.52	2.51	3.59	1.89 ^b
	ort.	-	0.95D	1.26D	1.97C	2.82B	3.97A	
Solunum hızı (mLCO ₂ .kg ⁻¹ s ⁻¹)	K	26.23	0.29	0.12	9.50	0.06	0.09	6.05 ^{öd}
	O ₃	26.23	0.17	0.07	8.51	0.17	0.15	5.88
	Kim.	26.23	0.19	0.19	6.60	0.08	0.18	5.58
	ort.	26.23A	0.22C	0.13C	8.20B	0.10C	0.14C	
MAP içi O ₂ seviyesi (%)	K	20.95a	18.20ab	13.80d	14.90cd	16.65b-d	14.55d	16.51 ^{öd}
	O ₃	20.95a	15.60b-d	16.25b-d	14.15d	15.45b-d	15.85b-d	16.44
	Kim.	20.95a	15.10cd	17.70bc	16.10b-d	14.35d	16.15b-d	16.68
	ort.	20.95	16.30	15.92	15.05	15.48	15.52	
MAP içi CO ₂ seviyesi (%)	K	0.03e	4.20d	8.45a	7.15a-c	5.65b-d	7.75ab	5.54 ^{öd}
	O ₃	0.03e	6.65a-d	6.05a-d	7.60ab	6.95a-c	6.50a-d	5.63
	Kim.	0.03e	7.00a-c	4.60cd	6.00a-d	7.70ab	6.30a-d	5.27
	ort.	0.03	5.95	6.37	6.92	6.77	6.85	
P değerleri								
		Ağırlık kaybı	Solunum hızı	MAP içi O₂ oranı	MAP içi CO₂ oranı			
MS	**	**	**	**	**			
U	**	**	öd	öd	öd			
MS × U	öd	öd	öd	öd	**	**	**	**

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler uygulamalar ve küçük harfler de muhafaza süresi×uygulama interaksyonu arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0.05). K: Kontrol, O₃: Ozon, Kim: Kimyasal (fungisit), MS: Muhafaza süresi, U: Uygulama, Ö: Özellikler, ort: Ortalamalar O₂: Oksijen, CO₃: Karbondioksit, MAP: Modifiye atmosfer poşet, öd: Önemli değil, **: p<0.01.

Depolama başında 26.23 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹ olan solunum hızı, bir ay sonra tüm uygulamalarda bariz şekilde azalmış (0.22 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹) ve geri kalan sürede anlamlı bir değişim göstermemiştir. Uygulamaların etkisinin önemli olmadığı ortalama solunum hızı değerleri, 2. ayda 0.13 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹, 3. ayda 8.20 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹, 4. ayda 0.10 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹ ve son olarak

5. ayda 0.14 mLCO₂ kg⁻¹s⁻¹ olarak ölçülmüştür (Çizelge 1). Denemede Hicaznar meyvelerinde başlangıçta elde edilen solunum hızı değerinin, denemenin birinci ayından itibaren ortam koşullarının etkisiyle baskılandığı görülmüştür. Bu durum genel olarak depolama sonuna kadar sürmüştür. Nitekim Erkan ve Pekmezci (1997) başta düşük sıcaklık olmak üzere atmosfer

koşullarının narlarda solunum hızının baskılanmasında etkin olduğunu bildirmişlerdir.

SÇKM Miktarı: Depolama boyunca SÇKM miktarında meydana gelen değişim Çizelge 2’de sunulmuştur. Uygulamaların SÇKM miktarı üzerine olan etkisi istatistik olarak önemli olmazken, depolama süresinin etkisi önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Depolama süresince SÇKM değerlerinde az oranda dalgalanmalar olmuş, ancak muhafaza sonunda bütün uygulamalarda başlangıç değerlerine göre düşüş olmuştur. Depolama sonunda ortalama değerler incelendiğinde, ozon uygulanmış meyvelerde SÇKM değerlerindeki azalış nispeten daha fazla olmuştur. Başlangıçta %17.05 olan SÇKM değeri, ozon uygulandıktan sonra MAP içerisinde 5 ay depolanan meyvelerde %15.60 olarak saptanırken, fungusit uygulanmış meyvelerde %15.99 (en fazla) olmuştur. Beklendiği gibi depolama sürecinde meyvelerde SÇKM miktarında görülen azalışların şekerlerin solunumda kullanılmasından ileri gelebileceği düşünülmektedir. SÇKM miktarındaki benzer düşüşler narlarla yürütülen farklı çalışmalarda da belirtilmiştir (Onur ve ark., 1995; Yazıcı ve ark., 2005; Bayram ve ark., 2010). Çizelge 2’den de görülebileceği gibi dalgalanmalar olsa da SÇKM değerlerinin depolama süresi arttıkça azalması, depolama süresine bağlı olarak meyvelerdeki şekerlerin solunumla parçalanması gerçeğiyle örtüşmektedir. Azalışın bariz olması, klimakterik olmayan bir meyve olan narda derim sonrası olgunlaşma devam etmediği için SÇKM birikimi olmayıp, tek taraflı solunumla parçalanma işleminin gerçekleşmesiyle açıklanabilir (Selçuk, 2012). Benzer şekilde Elyatem ve Kader (1984), narlarda derim sonrası solunuma bağlı olarak SÇKM içeriğinin depolamaya paralel olarak azaldığını ifade etmiştir. Öte yandan depolama süresince narlarda görülen ağırlık kaybının asıl kabuktan olup, nar tanesinden olmaması, SÇKM miktarındaki oransal yükselişe engel olabilmektedir (Nanda ve ark., 2001).

TEA Miktarı: Denemede Hicaznar nar çeşidinde depolama süresince elde edilen TEA miktarları Çizelge 2’de verilmiştir. TEA üzerine depolama süresinin etkisi istatistik olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Narlarda TEA miktarı %2’den büyükse ekşi nar, %1’den küçük ise tatlı nar ve %1-2 arasında ise mayhoş nar çeşidi olarak sınıflandırılmaktadır (Onur ve ark., 1995). Çalışmada elde edilen veriler TEA verileri değerlendirildiğinde Hicaznar nar çeşidi mayhoş narlar sınıfına girmektedir. Depolama süresi ile TEA miktarı arasında genellikle ters orantılı bir ilişki belirlenmiştir. Depolama süresi uzadıkça TEA miktarı düzenli olarak azalmıştır. Başlangıçta $1.07 \text{ g } 100\text{mL}^{-1}$ olan TEA değeri, 5 aylık muhafaza sonunda kontrol, ozon ve kimyasal uygulamalarında sırasıyla 0.53, 0.78, ve $0.65 \text{ g } 100\text{mL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Benzer sonuçlar farklı uygulamalar yapılan ve değişik depolama koşullarında saklanan narlarda da görülmüştür (Waskar ve ark.,1999; Artes ve ark., 2000a; Şen ve Eroğul, 2012; Kirpi ve Dündar, 2011; Oğuz ve ark., 2014). Genel ortalamalar değerlendirildiğinde ise depolama sonunda $0.83\text{-}0.87 \text{ g } 100\text{mL}^{-1}$ ’lik değerlerle bütün uygulama örneklerinin neredeyse aynı asitlik içeriğine sahip oldukları söylenebilir. Nar muhafazasında depolama süresince TEA değerlerinin mümkün olduğunca başlangıç değerlerine yakın kalması arzulanan bir durumdur (Selçuk, 2012).

Meyve Kabuk Rengi: Depolama boyunca meyvelerin kabuk rengi L^* , C^* ve h° değerlerinde meydana gelen değişimler Çizelge 2’de verilmiştir. Meyvelerde kabuk yüzeyindeki parlaklığı gösteren L^* değeri değişimi üzerine uygulamaların etkisi önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ozon uygulanmış meyveler hariç diğer uygulamalarda L^* değerleri başlangıca göre kısmen artmıştır. Ozonlanmış narlarda başlangıçta L^* değeri 60.51 iken 5 aylık depolama sonunda 53.82 olarak bulunmuştur. Bunun ozon gazının oksitleme özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Uygulanan yüksek doz ve uzun süre düşünüldüğünde L^*

değerinde oksitlemeye bağlı olarak oluşan düşüşün anlamlı olduğu söylenebilir.

Öte yandan Hicaznar çeşidiyle yürütülen çalışmalarda (Şen ve Eroğul, 2012; Öz ve ark., 2015) L* değerlerinin başlangıca kıyasla depolama sonunda artması, kontrol ve kimyasal uygulamalardan elde ettiğimiz sonuçlarla uyumludur. Depolama boyunca meyvelerin kabuk rengi C* değeri genel olarak azalmıştır. Başlangıçta uygulamalardan sonra elde edilen C* değerleri, ozon uygulaması hariç diğer iki uygulamada muhafaza sonrası ortalama değerlerden düşük bulunmuştur. Depolama öncesi 42.60 ile 47.44 arasında değişen C* değerleri, 5 aylık depolama sonunda ortalama verilere göre en düşük kimyasal (41.20) uygulamasından elde edilirken, bunu ozon (43.19) ve kontrol (44.31) uygulamaları takip etmiştir. Bu verilere dayanarak ozon uygulanmış narların kabuk renginin kısmen canlı kaldığı söylenebilir. Narlarda önceki yıllarda yapılan bazı çalışmalarda da depolama sonunda başlangıca kıyasla meyve kabuk rengi C* değeri azalmıştır (Selçuk, 2012; Selçuk ve Erkan, 2013). Bu sonuçlar bizim kontrol ve kimyasal uygulamalarından elde ettiğimiz bulgularımızı desteklemektedir.

Depolama süresince h° değerleri değişimi üzerine hem uygulama ve depolama sürelerinin etkisi hem de bunlar arasındaki interaksiyon önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 2). Denemede muhafaza süresince meyvelerin kabuk rengi h° değerleri dalgalanmalar göstermiş ve başlangıç değerlerine kıyasla depolama sonunda tüm uygulamalarda yüksek bulunmuştur. Ancak bu artış ozon uygulanmış meyvelerde yok denecek oranda az olmuştur. Bunu ozonun kabuk rengini ağartarak kırmızı rengin daha açık kalmasıyla açıklayabiliriz. Nitekim ozon uygulamalarında süre ve doza bağlı olarak meyvelerde kabuk renginin açıldığı, özellikle yeşil renkli ürünlerde bunun daha bariz olduğu kaydedilmiştir (Üner, 2018). h° değerinin 0°'dan 90°'ye gittikçe önce rengin koyu kırmızıdan açık

kırmızıya, 90°'ye yaklaştıkça da sarıya dönüştüğü bilinmektedir. Narlarda h° değerinin depolama sonunda başlangıca göre arttığını ifade eden bazı literatür (Bayram, 2007; Kirpi, 2010) sonuçlarıyla bizim bulgularımız örtüşmektedir.

Duyusal Değerlendirmeler: Depolama boyunca meyvelerde elde edilen dış görünüş ve tat puanları Çizelge 2 de sunulmuştur. Depolamanın ikinci ayına kadar tüm uygulamalarda meyveler dış görünüş puanlamasında panelistlerden 8 ve üzeri puan almışlar, 3. aydan itibaren hem puanlar azalmış hem de uygulamalara göre farklılaşmalar başlamıştır. Gerek 5. ay gerekse ortalama değerler incelendiğinde, en yüksek puanlar kimyasal uygulaması yapılan meyvelerden elde edilmiştir. Depolama sonunda kontrol grubu hariç (4.83, pazarlanabilir puanı olan 5'in altı) diğer iki uygulamada meyveler 6 ve üzeri puanlar alarak dış görünüş bakımından pazarlanabilir kalitede kalabilmişlerdir. Benzer şekilde Kirpi (2010), aynı çeşitte 4 aylık depolama sonunda uygulamalar içerisinde en düşük görsel puanı kontrol grubu örneklerinin aldığını belirtmiştir. Yine Selçuk ve Erkan, (2013) narlarda 210 gün süren muhafaza periyodu sonunda, kontrol grubu meyveleri pazarlanamaz (1.67) durumda iken, MAP içerisinde depolanan narların daha iyi durumda olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasala alternatif ozon uygulanan bu denemede, dış görünüş bakımından meyveler fungusit uygulaması kadar yüksek puan alamasa da ozon uygulaması ümitvar bulunmuştur. Kontrol meyvelerine nazaran ozon uygulanmış meyveler depolama sonunda daha iyi durumda bulunmuştur. Hicaznar çeşidine ait meyvelerin depolama süresince aldıkları tat puanları Çizelge 2'de verilmiştir. Muhafaza süresi boyunca tat değerlerinde azalmalar gözlemlenmiş, depolama sonunda kontrol, ozon ve kimyasal uygulamalarından elde edilen puanlar sırasıyla 1.83, 2.33 ve 3.25 olmuştur. Beş aylık depolama sonunda sadece fungusit uygulanan meyveler orta puan (3.00) sınırının üzerinde (3.25)

kalabilmiştir. Ozon uygulanmış meyvelerden tat bakımından kontrole göre daha yüksek puanlar alınabilmiştir. Nitekim, değişik meyvelerde ozon uygulamasından depolama boyunca meyvelerin

kalitesinin korunması ve mikrobiyal yükü düşürmesi bakımından olumlu sonuçlar alınmıştır (Asgar ve ark., 2014). Ancak ürüne göre doğru doz ve sürenin seçimi göz ardı edilmemelidir.

Çizelge 2. Soğukta depolama boyunca Hicaznar nar çeşidinde SÇKM, TEA, kabuk rengi ve duyu kalite puanlarında meydana gelen değişimler

Ö	U	Muhafaza süresi (gün)						ort.
		0	30	60	90	120	150	
SÇKM (%)	K	17.05	16.93	15.73	16.87	14.83	13.83	15.88 ^{öd}
	O ₃	17.05	15.90	16.83	15.57	15.33	12.93	15.60
	Kim.	17.05	16.77	16.60	16.17	15.40	13.97	15.99
	ort.	17.05A	16.53AB	16.39AB	16.20AB	15.19B	13.58C	
TEA (g 100mL ⁻¹)	K	1.12	1.03	0.89	0.67	0.71	0.53	0.83 ^{öd}
	O ₃	1.12	1.01	0.84	0.91	0.56	0.78	0.87
	Kim.	1.12	0.91	0.84	0.85	0.86	0.65	0.87
	ort.	1.12A	0.98AB	0.86BC	0.81BC	0.71CD	0.65D	
L*	K	52.67cd	51.15d	57.06a-d	57.52a-c	54.60a-d	57.16a-d	55.03
	O ₃	60.51a	59.67ab	55.48a-d	55.06a-d	53.74b-d	53.82b-d	56.38
	Kim.	55.15a-d	57.01a-d	59.95ab	56.73a-d	60.11a	59.22ab	58.03
	ort.	56.11	55.94	57.50	56.44	56.15	56.73	
C*	K	47.44ab	47.74a	42.99a-c	42.57a-c	42.40a-c	42.74a-c	44.31
	O ₃	42.60a-c	41.69a-c	44.20a-c	43.59a-c	43.64a-c	43.42a-c	43.19
	Kim.	43.11a-c	41.49bc	40.64c	41.49bc	41.32c	39.15c	41.20
	ort.	44.39	43.64	42.61	42.55	42.45	41.77	
h°	K	33.56ab	32.31b	34.65ab	37.94ab	35.42ab	38.32ab	35.37
	O ₃	37.74ab	39.94ab	36.16ab	37.74ab	37.07ab	37.87ab	37.75
	Kim.	33.28ab	35.04ab	38.72ab	36.60ab	39.53ab	41.28a	37.41
	ort.	34.86	35.76	36.51	37.43	37.34	39.16	
Dış görünüş	K	9.00a	9.00a	8.50ab	7.50bc	6.50cd	4.83e	7.56
	O ₃	9.00a	9.00a	8.50ab	7.50bc	6.24d	6.00de	7.71
	Kim.	9.00a	9.00a	9.00a	8.00ab	7.50bc	6.50cd	8.17
	ort.	9.00	9.00	8.67	7.67	6.75	5.78	
Tat	K	5.00a	4.67a	4.50a	4.25ab	3.00cd	1.83e	3.88
	O ₃	5.00a	5.00a	4.50a	4.50a	4.00a-c	2.33de	4.22
	Kim.	5.00a	5.00a	5.00a	4.50a	4.25ab	3.25b-d	4.50
	ort.	5.00	4.89	4.67	4.42	3.75	2.47	

P değerleri

Özellikler	MS	U	MS × U
SÇKM	**	öd	öd
TEA	**	öd	öd
L*	öd	**	**
C*	öd	**	*
h°	*	*	**
Dış görünüş	**	**	**
Tat	**	**	*

Büyük harfler muhafaza süreleri, küçük italik harfler uygulamalar ve küçük harfler de muhafaza süresi×uygulama interaksyonu arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0.05). K: Kontrol, O₃: Ozon, Kim: Kimyasal (fungisit), MS: Muhafaza süresi, U: Uygulama, Ö: Özellikler, ort: Ortalamalar O₂: Oksijen, CO₃: Karbondioksit, MAP: Modifiye atmosfer poşet, öd: Önemli değil, **: p<0.01, *: p<0.05. Dış görünüş 1-9 skalası: 1-3: pazarlanamaz; 5-pazarlanabilir; 7-iyi; 9-çok iyi. Tat 1-5 skalası: 1-çok kötü; 2-kötü; 3-orta; 4-iyi; 5-çok iyi.

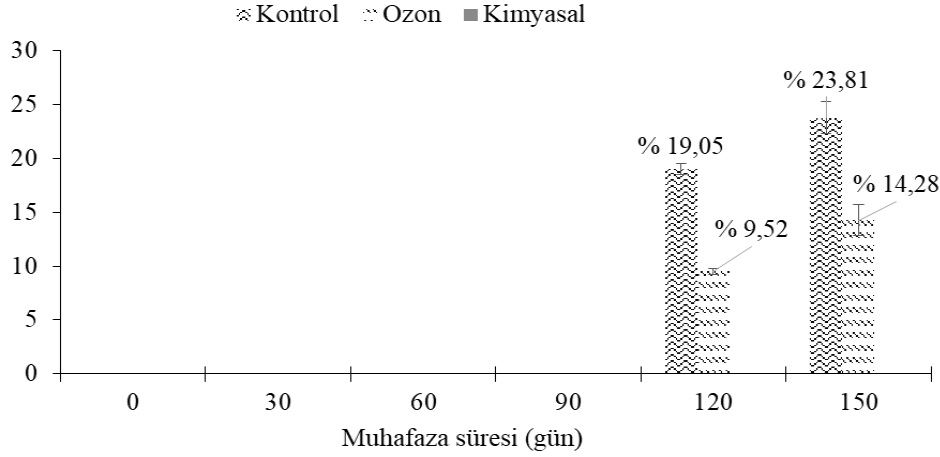
Çürük Meyve Miktarı ve Üşüme Zararı:

Hicaznar çeşidine ait meyvelerde depolama boyunca belirlenen patojen kaynaklı kayıplar

Şekil 1'de verilmiştir. Meyvelerde ortaya çıkan çürüme oranları üzerine depolama süresinin etkisi önemli bulunurken, uygulamaların etkisi önemsiz

olmuştur. Denemede ilk 3 ay boyunca herhangi bir çürüme saptanmamıştır. Çalışmanın 4. ayında ozon uygulanmış (%9.52) ve kontrol örneklerinde (%19.05) ilk çürüme bulgularına rastlanmıştır. Beş aylık soğukta depolama sonunda kimyasal uygulanan narlarda herhangi bir çürüme görülmemiştir. Depolama sonunda en fazla çürük

meyve %23.81'lik değer ile kontrol örneklerinde bulunurken, bunu %14.28'lik değerle ozon uygulaması takip etmiştir. Çalışmada çürük meyve ile ilgili elde edilen sonuçlar Nerya ve ark., (2006)'nin bulgularıyla uyum içerisindedir. Depolama boyunca narlarda herhangi bir üşüme zararına rastlanmamıştır.



Şekil 1. Soğukta depolama boyunca Hicaznar nar çeşidinde meydana gelen patojen kaynaklı kayıplar (%)
Hata barları ± standart hata (n=3)

SONUÇ

MAP içerisinde muhafaza edilen nar meyvelerinde ağırlık kaybının sınırlı (% 5'den küçük) olduğu saptanmıştır. Çalışmada ozon ve kimyasal uygulamalarının meyvelerde ağırlık kaybı üzerine kısmen etkili olduğu belirlenmiştir. Muhafaza boyunca L* değerinde en fazla azalma ozon uygulanan narlarda bulunmuştur. Genel olarak meyve kabuğu rengi C* değerinde azalma, h° değerinde artış gözlemlenmiştir. Denemede tüm uygulamalarda SÇKM değerlerinde azalma olmuş ancak ozon uygulanmış narlarda bu değişim daha fazla olmuştur. Depolama boyunca meyvelerin TEA miktarları tüm uygulamalarda düzenli olarak azalmış ancak meyve asitliğini en iyi koruyan uygulama ozon olmuştur. Depolama sonunda duyuşal değerlendirmelerde en yüksek puanları kimyasal uygulaması yapılan meyvelerin aldığı görülmüştür. En yüksek çürüme oranları ise kontrol grubu meyvelerinde gözlemlenmiştir. Genel olarak ozon uygulaması kimyasal uygulaması kadar etkin olmamakla beraber kontrol örneklerine kıyasla daha iyi sonuç

vermiştir. Denemede çürüme oranları ve duyuşal değerlendirmeler dikkate alındığında, fungusit uygulaması yapılan nar meyvelerinin 5 ay, ozon uygulanan narların 4 ay, kontrol grubu örneklerinin ise 3 ay süre ile muhafaza edilebileceği belirlenmiştir. İnsan sağlığı ve organik depolama koşulları düşünüldüğünde, kimyasal uygulamasının yapılamayacağı durumlarda ozon uygulaması önerilebilir. Ancak nar muhafazasında ozonla ilgili detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Artes F, Tudela JA, Gil MI, 1998. Improving the Keeping Quality of Pomegranate Fruit by Intermittent Warming. *European Food Research and Technology*, 207: 316-321.
- Artes F, Tudela JA, Villaescusa R, 2000b. Thermal Postharvest Treatments for Improving Pomegranate Quality and Shelf Life. *Postharvest Biology and Technology*, 18: 245-251.
- Artes F, Villaescusa R, Tudela JA, 2000a. Modified Atmosphere Packaging of Pomegranate. *Journal of Food Science*, 65 (7): 1112-1116.
- Aşgar A, Mei K, Charles FF, 2014. Effect of Ozone Pre-conditioning on Quality and Antioxidant Capacity of Papaya Fruit During Ambient Storage. *Food Chemistry*, 142: 19-26.

- Bayram E, 2007. Değişik Ambalaj Tiplerinde Hicaznar Çeşidinin Soğukta Muhafazası Üzerine Etkileri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Bayram E, Dunder O, Ozkaya O, 2010. Effect of Different Packaging Types on the Cold Storage of 'Hicaznar' Pomegranate Fruits (Second Year). *Acta Horticulturae*, 876: 1997-2000.
- Bolel, 2017. Ozon Uygulanmış Narın Kontrollü ve Modifiye Atmosfer Koşullarında Depolanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Bülüç, O. 2019. Farklı Dozlarda Ozon Uygulanan Narların Modifiye Atmosfer Koşullarında Depolanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Elyatem SM, Kader AA, 1984. Post-Harvest Physiology and Storage Behaviour of Pomegranate Fruits. *Scientia Horticulturae*, 24 (1984): 287-298.
- Erbaş D, Koyuncu MA, 2016. 1-Metilsiklopropan Uygulamasının Angeleno Erik Çeşidinin Depolanma Süresi ve Kalitesi Üzerine Etkileri, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 53 (1): 43-50.
- Erkan M, Pekmezci M, 1997. Meyvelerde Solunum ve Solunuma Etki Eden Faktörler. *Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10: 261-273.
- Graham DM, 1997. Use of Ozone for Food Processing, *Food Technology*, 51: 72-75.
- Karaçalı İ, 2009. Bahçe Ürünlerinin Muhafaza ve Pazarlanması. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, No: 494, İzmir-Türkiye.
- Kirpi N, 2010. Derim Sonrası Sıcak Su Uygulamasının Hicaznar Çeşidinde Muhafaza Kalitesi Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kirpi N, Dündar Ö, 2011. Derim Sonrası Sıcak Su Uygulamasının Hicaznar Çeşidinde Muhafaza Kalitesi Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26 (3): 195-204.
- Manolopoulou H, Mallidis C, 1999. Storage and Processing of Apricots. *Acta Horticulturae*, 488: 567-576.
- Nanda S, Sudhakar RDV, Krishnamurthy S, 2001. Effects of Shrink Film Wrapping and Storage Temperature on the Shelf life and Quality of Pomegranate Fruits cv. Ganesh. *Postharvest Biology and Technology*, 22 (1): 61-69.
- Nerya O, Gizis A, Tsvilling A, Gemarasni D, Sharabi-Nov A, Ben-Arie R, 2006. Controlled Atmosphere Storage of Pomegranate. *Acta Horticulturae*, 712: 655-660.
- Oğuz Hİ, Şen F, Eroğlu D, 2014. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Farklı Lokasyonlarda Yetiştirilen Katırbaşı Nar (*Punica granatum* L.) Çeşidinin Depolanma Süresince Bazı Fiziksel ve Biyokimyasal İçeriklerindeki Değişimlerin Belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 24 (3): 309-316.
- Onur C, Pekmezci M, Tibet H, Erkan M, Gözlekçi Ş, 1995. Nar (*Punica granatum* L.) Muhafazası Üzerinde Araştırmalar. Türkiye II. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 03-06 Ekim 1995, Adana, s: 389-393.
- Öz AT, Kafkas E, Zarıfikhosrofhahi M, Şahin T, 2015. Hicaznar Çeşidinde Farklı Uygulamaların Soğukta Muhafaza Süresince Fitokimyasal ve Uçucu Aroma Bileşimine Etkileri. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3 (5): 235-241.
- Selçuk N, 2012. Farklı Asitlik Seviyelerinde Narlarda Sıcak Su ve Modifiye Atmosferde Paketleme Uygulamalarının Antioksidan Bileşikler ve Muhafaza Üzerine Etkileri. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Selçuk N, Erkan M, 2013. Modifiye Atmosferde Muhafazanın 'Canernar-1' Narlarının Antioksidan Aktivitesi ve Derim Sonrası Fizyolojisi Üzerine Etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 26 (2): 81-87.
- Sharma RR, Demirci A, Beuchat LR, Fett WF, 2003. Application of Ozone for Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on Inoculated Alfalfa sprouts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 27: 51-64.
- Şahin A, Yazıcı K, 2007. Nar Yetiştiriciliği. TC Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Çiftçi Eğitim Serisi 51, Ankara-Türkiye.
- Şen E, Eroğlu D, 2012. Adıyaman İlinde Yetiştirilen Hicaznar Nar Çeşidinin Depolama Süresince Kalite Değişiminin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7 (2): 103-111.
- TUİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitki Üretim İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>. (Erişim Tarihi: 09.04.2019).
- Üner K, 2018. Derim Sonrası Ozon ve Salisilik Asit Uygulamalarının Maydanozun Depolanma Süresi ve Kalitesi Üzerine Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Veraverbeke EA, Verboren P, Oostveldt PV, Nicolai B, 2003. Prediction of Moisture Loss Across the Cuticle of Apple (*Malus sylvestris* subsp. Mitis (Wallr)) During Storage Part 1. Model Development and Determination of Diffusion Coefficients. *Postharvest Biology and Technology*, 30: 75-78.
- Waskar DP, Khedkar RM, Garande VK, 1999. Effect of Post-Harvest Treatments on Shelf Life and Quality of pomegranate in Evaporative Cool Chamber and Ambient Conditions. *Journal of Food Sciences and Technologies*, 36 (2):144-117.
- Yazıcı K, Kardeşahin I, Şahin G, Erkan M, Kaynak L, 2005. Kaolin Uygulamaları ile Modifiye Atmosfer (MA) Koşullarının Nar Muhafazası Üzerine Etkileri. III. Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu, 6-9 Eylül 2005, Hatay, s. 60-65.

Asma İslahında Erkencilik Üzerine Çalışmalar ve Erkencilikğin Kökeni

Onur ERGÖNÜL^{1*} İlknur KORKUTAL² Cengiz ÖZER¹ Elman BAHAR²

ÖZET: Günümüzde yetiştiriciliği yapılan üzüm çeşitlerinin büyük çoğunluğu mevsiminde olarak ta nitelendirilen orta mevsimde olgunlaşmaktadır. Olgunlaşma zamanı, erkenci ve geççi çeşitler için ıslah çalışmalarında pozitif anlamda seleksiyon önceliği olan bir özelliktir. Erken dönemde olgunlaşma ürün arzının sınırlı olduğu zamanda piyasaya ürün sunmayı sağlayabilmesi ve yüksek kar marjı oluşturması ile üretici/yetiştiriciler için cezbedici bir özelliktir. Erkencilik karakteri bu avantajları nedeniyle ülkemizde ve dünyada birçok ıslah çalışmasına konu olmuş ve bu çalışmalar sonucunda birçok erkenci üzüm çeşidi geliştirilmiştir. Uluslararası düzeyde erkencilik ve erkencilikğin kökenine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda erkenci çeşitlerin büyük çoğunluğunun belirli bir kökene dayandığı görülmüştür. Çalışmada Chasselas blanc çeşidi, erkenci çeşitlerin orijini olarak tespit edilmiştir. Buna karşın ebeveynleri ıslahçı kuruluşlar tarafından açıklanmayan veya ebeveynleri bilinmeyen yeni erkenci üzüm çeşitleri de mevcuttur.

Anahtar Kelimeler: *Vitis vinifera* L., olgunlaşma zamanı, erkencilik, asma ıslahı.

Studies on Earliness in Grape Breeding and Origin of Earliness

ABSTRACT: Nowadays, most of the cultivated grape varieties ripen in mid-season. Ripening time in grapes, especially early or late maturing, is a feature of positive selection in breeding studies. The early maturation is an attractive feature for the grape growers /producers as it can provide products to the market at the time of limited supply and thus creates a high profit margin. Due to these advantages of earliness character, it has been the subject of many breeding studies in our country and in the world. As a result of these studies, many early grape varieties which can be used in different evaluation methods have been developed. In this review, earliness studies and origin of earliness of grape in international level have been carried out. As a result of the evaluations, it was seen that the majority of early-maturing grape varieties were based on a certain origin. Although Chasselas blanc variety has been identified as the origin of the early-maturing varieties, there are also early-maturing grape varieties whose parents are not described by the breeders or whose parents are unknown.

Key Words: *Vitis vinifera* L., maturing time, earliness, grape breeding.

¹ Onur ERGÖNÜL (Orcid ID: 0000-0002-2251-426X), Cengiz ÖZER (Orcid ID: 0000-0002-9833-3975), Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Tekirdağ, Türkiye

² İlknur KORKUTAL (Orcid ID: 0000-0002-8016-9804), Elman BAHAR (Orcid ID: 0000-0002-8842-7695), Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Onur ERGÖNÜL, e-mail: onur.ergonul@tarimorman.gov.tr

GİRİŞ

Günümüzde yetiştiriciliği yapılan üzüm çeşitlerinin büyük çoğunluğu mevsiminde olarak ta nitelendirilen orta mevsimde olgunlaşmaktadır. Bu durum aynı anda pazara birden çok üzüm çeşidinin arz edilmesine neden olmaktadır. Orta mevsim olarak nitelendirilen Temmuz sonu, Ağustos ve Eylül aylarında pazarda diğer meyvelerin de bol miktarda bulunduğu düşünülürse, üzümün pazar süresini genişletmenin yararı olacağı şüphesizdir (Barış 1985). Asmada olgunlaşma zamanı, mevsiminde olgunlaşan çeşitlerin dışında kalanlar için (erkenci ve geçici) ıslah çalışmalarında pozitif anlamda seleksiyon önceliği olan bir özelliktir. Üzüm depolama hassasiyeti nedeniyle muhafazası zor olan türler arasında bulunmaktadır. Geç olgunlaşma, pazar süresinin uzaması ve ürün değerinin artması anlamına gelmektedir. Erken dönemde olgunlaşma ile ürün arzının sınırlı olduğu zamanda piyasaya ürün sunmayı sağlayabilmesi nedeniyle yüksek gelir elde edilebilmektedir. Bu açıdan erken olgunlaşma üreticiler için aranan bir özelliktir. Asma ıslahında seleksiyon kriterlerini oluşturan verim, kalite, çekirdeksizlik, tane iriliği, olgunlaşma zamanı, tane rengi, salkım şekli ve sıklığı, abiyotik ve biyotik stres koşullarına dayanıklılık gibi özelliklerin saptanması uzun yıllar almaktadır. Üzümde erkencilik karakteri üzerinde az çalışılmış olmasının nedenleri arasında, üzümlerin olgunlaşma döneminin tespit edilmesindeki sıkıntılar, bu karakterin genetik ve çevresel faktörler ile kültürel uygulamalar gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermesi gelmektedir. Bu nedenlerle sadece morfolojik gözlemlere dayalı fenotipik analizlerle yapılan değerlendirmeler doğru sonuçlar vermemektedir.

Asmanın olgunlaşma ile ilgili genetik mekanizması halen belirlenememiş olmakla birlikte, bu özelliğin çevresel faktörlerden etkilenen, çok gen (poligenik) tarafından kontrol edilen, tipik kantitatif karakter olduğu

vurgulanmıştır (Xu 1997, Guo ve ark. 2003, Song ve ark. 2005). Sıcaklık, su, güneş ışığı gibi çevresel faktörler, hastalıklar, turgorite ve şeker birikimi gibi faktörlerin yanı sıra absizik asit gibi hormonların da olgunlaşma üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Xu ve ark. 2016). Ayrıca asma üzerinde bırakılan ürün yükü gibi kültürel işlemler de olgunlaşmayı etkileyebilmektedir (Fanizza ve ark. 1973, Dokoozlian ve ark. 2000).

Erkencilik karakterinin önemi dolayısıyla ülkemizde ve dünyada çok sayıda ıslah çalışmasına konu olmuş ve bu çalışmalar sonucunda değerlendirme şekli ne olursa olsun yeni erkenci üzüm çeşitleri geliştirilmiştir. Son yıllarda bu konuda en çok çalışmanın yapıldığı ülke olarak karşımıza Çin çıkmaktadır (Lu ve Gao 2018).

Bu çalışmada uluslararası düzeydeki asmada erkencilik çalışmaları ve asmada erkenciliğin kökenine yönelik araştırma yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda erkenci çeşitlerin büyük çoğunluğunun belirli bir kökene, hatta bir çeşide bağlı olduğu tespit edilmiştir. Chasselass blanc olarak belirlenen erkenci özellikteki bu çeşit kullanılarak mevcutta kullanılan diğer erkenci çeşitler ıslah çalışmalarıyla elde edilmiş görünmektedir. Ayrıca ebeveynleri ıslahçı kuruluşlar tarafından açıklanmayan veya ebeveynleri bilinmeyen erkenci üzüm çeşitleri de mevcuttur.

Üzümde Erkencilik Üzerine Çalışmalar

Asmada biyoteknolojik çalışmalar 1990'lı yılların başında başlatılmış olup bu çalışmaların esasını gen kaynaklarının tanımlanması, yeni üzüm ve anaç çeşitlerinin geliştirilmesi, genom-fonksiyonel genom bilimi çalışmaları, doku kültürü ve gen aktarımı araştırmaları oluşturmaktadır. Günümüzde ıslah konusunda yürütülen çalışmalara paralel olarak hücrenin moleküler mekanizmasını ve genom-fenotipik özellikleri ilişkilendiren araştırmalar ön planda yer almaktadır. Bitkilerde bulunan doğal popülasyonların yanında, istenilen özelliklere (erkenci, hastalıklara dayanıklı vb.) sahip yeni

çeşitlerin geliştirilmesi melezleme ıslahı çalışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Melezlenen bitkilerden oluşan hibrit bitkilerde, erken dönemlerde aranılan özelliği taşımayan bireylerin elimine edilmesi, başta iş gücü olmak üzere ekonomik masraflardan tasarruf sağlama açısından önemli görülmektedir. Bu amaçla çeşitli DNA belirteçleri kullanılabilir. Söz konusu DNA belirteçlerden ilgilenilen özelliği kodlayan gen bölgesinin içerisinde yer alanlar, erken seleksiyon taramaları amacı ile kullanılmaktadır (Ergül ve ark. 2017).

Üzüm, salkım sapı sürgünden ayrıldıktan sonra olgunlaşmaya devam etmeyen, yani klimakterik olmayan (nonclimacteric) meyve türleri arasındadır (Ağaoğlu 2002). Üzümde hasat tarihi ve meyve olgunlaşmasını etkileyen faktörler arasında üzüm çeşidi, iklim ve ürün düzeyi sayılabilir (Dokoozlian 2000). Mullins ve ark. (1992)'na göre olgunlaşma başlangıcında (ben düşme) tanede yumuşama, büyüme oranı ve madde içeriğinde artış, hekzos birikimi, titre edilebilir asit miktarının azalışı, malatın azalışı, meyve ve hücre suyunda pH artışı, solunum oranında artış, renkli çeşitlerde antosiyanin birikimi ve prolin ile arginin konsantrasyonlarında artışın meydana geldiği belirtilmektedir.

Fanizza ve ark. (1973) tarafından 2200 genotip üzerinde olgunlaşma zamanının analizi yapılmış ve bu özelliğin yüksek oranda ek genler tarafından kontrol edildiğini belirtilmiştir.

Herhangi bir özelliğin kalıtımı, monogenik, oligogenik ve poligenik olarak idare edilebilmektedir. Bir özelliğin tek gen, birkaç gen veya çok gen tarafından idare edildiğinin bilinmesi ıslah çalışmaları için büyük önem taşınmaktadır. Monogenik özelliklerin ıslah çalışmaları diğerlerine göre basit ve sonuç elde edilmesi daha kolaydır. Poligenik özellikte ise genomda birçok bölge etkili olduğundan genel olarak Mendel'in genetik açılım oranlarına uygun olmayabilmektedirler. Asmada erkenciliğin genetik kontrolünün poligen tarafından idare

edildiğini bildiren çok sayıda araştırma mevcuttur. Boubals ve Truel (1980) kendilenen ve çeşitler arası melezlenen bireyleri kullanarak erkenciliğin kalıtımı üzerinde çalışmışlardır. Bireylerin olgunlaşma dönemleri Chasselas blanc çeşidinin ortalama olgunlaşma zamanının ne kadar öncesi veya sonrası olduğuna göre birbirini izleyen 2-3 yıl boyunca alınmıştır. Kendilenen çeşitlerin bireylerinin olgunlaşma dağılım desenleri genellikle ebeveynlerinden daha geç olgunlaşma eğilimi göstermiştir. F1 bireylerinde tane olgunlaşma zamanının poligenik kalıtım karakteri gösterdiği belirlenmiştir.

Dünyada yürütülen asma ıslahı çalışmalarının hedefleri ve kullanılan ıslah yöntemlerinin incelendiği bir çalışmada; ıslah amaçları verim ve kalite, çekirdeksizlik, dayanıklılık ve erkencilik; ıslah yöntemleri ise seleksiyon, melezleme, gen aktarımı ve mutasyon ıslahı başlıkları altında değerlendirilmiştir (Sabır ve ark. 2006).

Ülkemizde yapılan asma ıslahı çalışmalarında da istenilen özellikler arasında erkencilik vardır. Bu çalışmalar sonucunda Manisa Bağcılık Araştırma Enstitüsünde (MBAE) Spil Karası (2016), Yalova Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsünde (YABKMAE) Uslu (1990), Yalova İncisi (1990), Ergin Çekirdeksizi (1991) Yalova Beyazı (2013), Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü (TBAE) Trakya İlkeren (1991), Tekirdağ Sultanı (2011) ve Tekirdağ Misketi (2011) erkenci ve orta erkenci çeşitleri geliştirilmiştir (Ergönül ve ark. 2018).

Calo ve ark. (1980) İtalia çeşidini ana ebeveyn, erkenci olan Volta, Pearl of Csaba ve Primus çeşitleri ise baba ebeveyn olarak kullanmışlardır. Bu çeşitlerin melezlemelerinden elde edilen bireyler üzerinde 5 yıl boyunca uyanma, çiçeklenme, ben düşme ve olgunlaşma gibi fenolojik dönemlerinin kayıtlarını tutmuşlardır. Öte yandan farklı fenolojik dönemler arasındaki korelasyonları da hesaplamışlardır. Toplam olgunlaşma döngüsü ile

uyanma arasında düşük korelasyon katsayısı dolayısıyla bu iki özellik arasında ilişki ortaya çıkmamış, buna karşın ben düşme ve sonrası dönemler ile olgunlaşma arasında yüksek korelasyon katsayısı oluşmuştur. Çalışmada özellikle ben düşme ve olgunlaşma dönemleri açısından kalıtım dereceleri oldukça yüksek bulunmuştur (sırasıyla h^2 : 0.91 ve 0.85). Sonuç olarak, çeşitler arası melezlemelerde bireylerin ebeveynlerinin verileri arasında değerler vermeye eğilimli oldukları bulunmuştur. Erken uyanan çeşitleri kullanarak yeni erkenci bireyler elde etmenin zor, ancak olgunlaşma döngüsünün son zamanlarını kapsayan, özellikle ben düşme ile olgunlaşma aralığı kısa olan çeşitler ile erkenci bireyler elde etme olasılığının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Barış (1985), çeşitli amaçlarla yapılan melezlemelerden elde edilen F1 generasyonlarında meyvelerin olgunluk zamanına göre yapılan değerlendirmelerin bu karakterin çok gene bağlı olduğuna işaret ettiğini vurgulamaktadır. Ayrıca erkenci çeşitlerin elde edilmesi istendiğinde erkencilerin; geç olgunlaşan çeşitlerin elde edilmesi istendiğinde geççi çeşitlerin birbirleriyle melezlenmesi halinde başarı şansının daha yüksek olduğunu bildirmiştir.

Olgunluğun kalıtım derecelerinin araştırıldığı çalışmalarda farklı sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu çalışmalarda olgunlaşma ile ilgili olarak dar anlamda kalıtım derecelerinin orta seviyeden yüksek seviyeye kadar değiştiği belirtilmiştir. Dar anlamda kalıtım dereceleri Wei ve ark. (2003)'nda 0.35 (orta), Ebadi ve ark. (2009)'da 0.36 (orta), Özer ve ark. (2012) 0.40 (orta) ve Fanizza ve ark. (1973)'nda 0.69 (yüksek) bulunmuştur.

Cancellier ve ark. (1990) erkencilik üzerine yapılacak çalışmalarda ebeveyn olarak kullanılacak bireylerin tespitinin; ebeveynler ve melezlerindeki glikoz/fruktoz oranlarına bakılarak değerlendirmişlerdir. Olgunlaşma ile ilgili parametrelerden çiçeklenme-ben düşme

aralığına ait kalıtım derecesini (h^2 : 0.76); ve uyanma-olgunlaşma (h^2 : 0.69) aralığına ait kalıtım derecesinin yüksek oranda kalıtsal olduğunu ifade etmişlerdir.

Zyprian ve ark. (2018), önceki çalışmalarında asmada kromozom 16'da ben düşme dönemiyle güçlü bir şekilde bağlantılı olduğunu belirledikleri bir markörü 36 farklı üzüm çeşidinde kullanmışlardır. Daha önce farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda benzer şekilde (Fischer ve ark. 2004, Costantini ve ark. 2008, Duchene ve ark. 2012 ve Zyprian ve ark. 2016) da ben düşme zamanı ve dolayısıyla olgunlaşma ile ilgili lokus kromozom 16 üzerinde tespit edilmiştir. Zyprian ve ark. (2016)'da güçlü bir şekilde erken olgunlaşma başlangıcıyla ilişkili bulunan UDV-052 SSR markörünün 165 bp'lık fragmente sahip allelinin, farklı genetik kaynaklardaki kullanılabilirliğini test etmişlerdir. Bu çeşitlerdeki UDV-052 markörünün allellik profili ile tane olgunlaşmasının başlangıcı arasında korelasyon belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla fenotiplenmeler; uyanma, çiçeklenme başlangıcı, ben düşme ve hasat dönemleri üzerinden 6 sezon boyunca gerçekleştirilmiştir. Otuzaltı çeşidin bu markör açısından genotiplendirilmesi sonucu; erkenci çeşitlerin 165 bp'lık UDV-052 alleleline sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu markör bir ıslah popülasyonunda da denenmiştir. Sonuç olarak popülasyon erkencilik fenotipik gözlemleri açısından 4'e bölünmüş; ilk hafta olgunlaşan 10 genotipin 5'inde (%50), 2. hafta olgunlaşan 42 genotipin %47'inde, 3. hafta olgunlaşanların %19'unda bu allel tespit edilmiştir. En ilginç olanı ise son hafta olgunlaşan 14 genotipin hiçbirinde bu allele rastlanmamış olmasıdır. Bu da erkencilğin pozitif seleksiyondan çok negatif seleksiyonda kullanılabileceği ve popülasyonda düşük oranlarda bir negatif seleksiyon sağlayabileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Çalışmada ayrıca referans genomda potansiyel transkripsiyon faktörlerine yakın kodlanan (VIT_16s100g00380, VIT_16s100g00390,

VIT_16s100g00400) diğer genlerin de ben düşme zamanındaki varyasyonları anlamak için daha iyi adaylar olabileceği ifade edilmiştir.

Vitis International Variety Catalogue (VIVC) tarafından asmaya ait özelliklerin gen bölgeleri, ilişkili markörleri, özelliğin bulunduğu kromozomal bölgeyi, hangi bilimsel yayında yayınlandığı, çalışmada kullanılan ebeveynleri gösteren bilgiler zaman zaman güncellenerek yayınlanmaktadır. En güncel olarak 18 Ocak 2018 tarihinde yayınlanan bilgilere göre, ben düşme dönemiyle ilişkili 4 markör verilmiştir. Bunlar; kromozom 16 üzerinde tespit edilen VMC1E11 markörü (Fischer ve ark. 2004, Costantini ve ark. 2008), kromozom 16 üzerinde bulunan UDV52 ve SNP1092P11R markörleri (Zyprian ve ark. 2016) ve kromozom 18 üzerinde tespit edilen SPS_P_SNP632GF markörüdür (Zyprian ve ark. 2016 ve VIVC 2019).

Çinli ıslahçılar 1950'lerden günümüze kadar 200 üzüm çeşidi ve ilerletilmiş hatlar seçip tescil ettirmişlerdir. Bunların 120'si tescil edilmiş ve ıslahçı hakkına konu olan çeşitlerdir. Yine bu çeşitlerin %82'si sofralık, %16'sı şaraplık çeşitlerden oluşmuştur. Sofralık üzüm ıslahında odak noktalarını; iri tane, misket aroması, sert meyve eti, yeni tane rengi ve şekli, erken olgunlaşma ve çekirdeksizlik özellikleri oluşturmuştur. Şaraplık çeşit ıslahında ise soğuğa ve hastalıklara dayanıma odaklanılmıştır. Klon seleksiyonu, mutasyon ıslahı, açık tozlamalardan bitki seleksiyonları, kontrollü melezlemeler ve embriyo kurtarma metotlarının tümü çeşitli asma ıslah programlarında kullanılmıştır. Çin asma ıslah çalışmalarında en çok kullanılan ebeveynler Hamburg misketi, Queen of vineyard, Pearl of Csaba, Kyoho, Sultani çekirdeksiz ve Black manukka olmuştur (Lu ve Gao 2018).

Macaristan'da asma ıslahı çalışmalarının başlangıcı 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Ülkenin soğuk bir iklime sahip olması, mevcut özelliklerdeki sofralık üzüm çeşitlerinin, bu coğrafyada yetiştirilememesi ıslah çalışmalarına hız kazandırmıştır. Özellikle Adolf Stark isimli

ıslahçının, günümüzde dahi en erken olgunlaşan misket aromalı üzüm çeşidi olan Csaba Gyoengye (Syn= Pearl of Csaba)'yi geliştirmesi, diğer yeni çeşitlerin geliştirilmesi için başlangıç olmuştur. 1916 yılında Scolokertek (Syn= Muscat rein des vignes) çeşidi geliştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda geliştirilen çeşitler, dünya çapında birçok ıslahçının melezleme çalışmalarında genetik kaynak olarak kullanılmıştır. Daha sonra 1929 yılında diğer bir erkenci ve üstün kalite özelliklerine sahip Panonia çeşidi geliştirilmiştir (Hajdu 2015).

Portekiz'de sofralık üzüm ıslah programları özellikle Dona maria çeşidi ile ilişkili olarak iyi bilinir durumdadır. Bu çeşit ülkede en çok yetiştirilen ve tüketilen çeşittir. Islah çalışmaları 1940'lı yıllarda başlamıştır (Martins ve Gonçalves 2015).

İspanya'da ise 10 yıl öncesine kadar sofralık üzüm üretimi bazı otokton çeşitler (Ohanes, Aledo, Dominga ve Don Mariano-Napoleon olarak da bilinir) ile diğer ülkelerde geliştirilen İtalia ve Cardinal gibi çekirdekli çeşitler ile sınırlıydı. Ancak son 25 yıl içinde Sugraone, Crimson seedless ve Autumn royal çeşitlerinin yetiştiriciliğinde hızlı bir artış sağlanmıştır. İlk ıslah programı ülkede 1970'lerde başlatılmıştır. Ahmeur bou Ahmeur, Cardinal, Italia, Muscat of Alexandria, Opale, Perlette, Sultanina gibi çeşitler ebeveyn olarak kullanılmıştır. Bu dönemde odaklanılan özellikler; çekirdeksizlik, misket aroması, sert tane eti ve iri tanelilik olmuştur. 1990'larda IMIDA (Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario, Murcia)'da başlatılan ıslah programında bu bölgenin şartlarına uygun yeni çekirdeksiz üzüm çeşitlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ek olarak piyasada üzümün az olduğu dönemlere hitap eden erkenci ve geçici çeşitler de seçim kriterleri arasında yer almıştır (Ibanez ve ark. 2015).

Romanya'da yapılan asma ıslahı çalışmalarında hedef; lokal olarak üretilen

üzümlerin üretim periyotlarını uzatmak için daha erken olgunlaşan üzüm çeşitleri elde etmek, biyotik ve abiyotik stres şartlarına dayanıklı çeşit seleksiyonudur (Dumitru ve Antoce 2016).

ABD’de asma ıslahı çalışmaları 1800’lü yılların başında, sofralık, şaraplık ve meyve suyuna uygun yeni üzüm çeşitleri üretmeye yönelik olmuştur. Bu amaçla çoğunlukla türler arası (*V. labrusca* ve *V. vinifera*) melezlemeler gerçekleştirilmiştir. 1900’lü yılların başında ıslah çalışmalarında ilgi daha çok sofralık üzüm çeşitlerinde çekirdeksizliğe yönelik olarak Dr. A. B. Stout öncülüğünde yürümüştür. Son 30 yıl içerisinde *V. vinifera*’nın bütün kalite özellikleri ile hastalıklara ve soğuğa dayanım konuları üzerinde çalışılmaktadır (Reynolds ve Reisch 2015).

Erkenci üzüm çeşitlerinin geliştirilmesinde kullanılan bir diğer teknik ise embriyo kurtarma tekniğidir. Erkenci çeşitlerin embriyolarında zayıf çimlenme oranları olması dolayısıyla bu teknik kullanılmaktadır. Böylece erkenci çeşitler ıslah çalışmalarında baba ebeveyn olarak kullanılmalarının yanı sıra ana ebeveyn olarak da kullanılabilen ve erkenci birey elde etme şansını artırılabilir (Ramming ve Emershad 1990).

Ülkemizde erkenci üzüm çeşitlerinin geliştirilmesi çalışmaları günümüzde de devam etmektedir (Çizelge 1). Bu çalışmalardan bir tanesi Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü’nde Melezleme Yoluyla Erkenci ve Geçici Üzüm Çeşitlerinin Elde Edilmesi ismiyle (Proje No: TAGEM/BBAD/15/A08/P-04/04) yürütülen

projedir. Proje ile erken veya geç olgunlaşan yeni sofralık üzüm çeşitlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Ergönül ve ark. 2015).

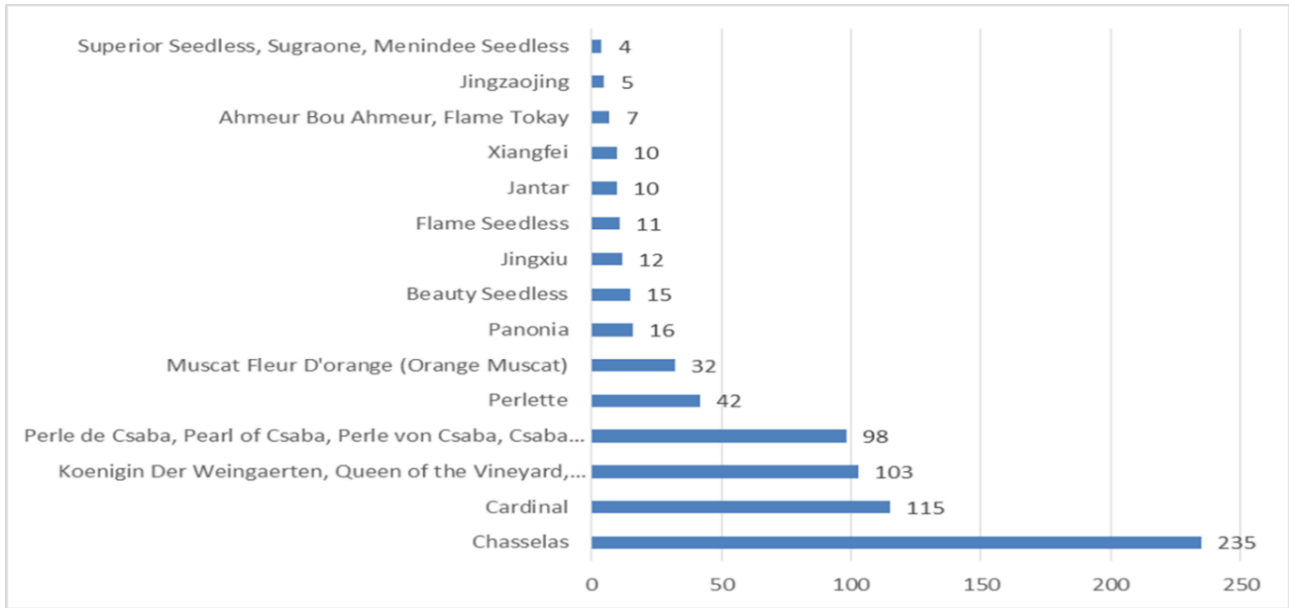
Üzümde Erkenciliğin Kökeni

Gerek konuyla ilgili yapılan çalışmalarda (Lacombe ve ark. 2013), gerekse Vitis International Variety Catalogue (VIVC)’ta erkenciliğin kökeni olarak varılan son noktanın Chasselas blanc üzüm çeşidi olduğu, erkencilik karakterinin bu çeşidin ıslah çalışmalarında kullanılması sonucunda yayılım gösterdiği görülmektedir.

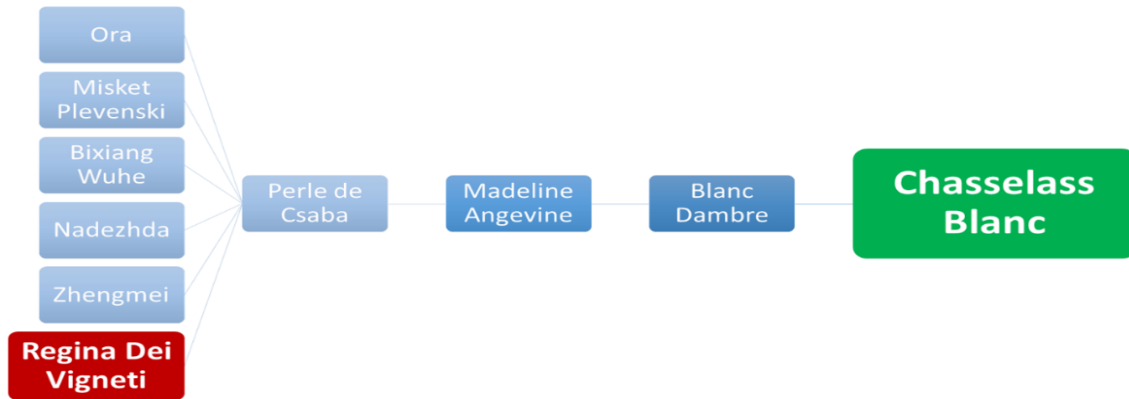
Bu çeşit birçok ıslah çalışmasında kullanılmış ve VIVC kataloğunda mevcut bulunan 235 çeşidin birinci derece ebeveyni konumundadır (Şekil 1). Chasselas blanc çeşidi kullanılarak elde edilen bazı üzüm çeşitlerinin ise sonraki çalışmalarda erkenciliğin elde edilmesi amacıyla kullanıldığı görülmektedir. Bunlardan en önemlileri Blanc dambre ve Madeline angevine çeşitleridir. Madeline angevine çeşidinin ebeveyn olarak kullanılmasıyla da oldukça tanınmış bir erkenci çeşit olan Perle de Csaba çeşidi elde edilmiştir. Perle de Csaba çeşidinin doğrudan melezleme çalışmalarında kullanılmasıyla birçok erkenci çeşit elde edilmiştir. Bunlar arasında Ora, Misket Plevenski, Bixiang wuhe, Nadezhda, Zhengmei ve Regina dei vigneti çeşitleri bulunmaktadır. Perle de Csaba’dan elde edilen bir çeşit olan Regine dei vigneti çeşidinin ıslah çalışmalarında kullanılmasıyla da farklı yeni erkenci üzüm çeşitleri elde edilmiştir (Şekil 2).

Çizelge 1. Ülkemizde ıslah çalışmaları ile geliştirilen erkenci üzüm çeşitleri

	Çeşit	Ebeveynleri	Tescil Yılı	Geliştiren Kurum
1	Trakya İlkeren	Alphonse Lavallee × Perlette	1991	Tekirdağ BAE
2	Tekirdağ Sultani	Italia × Superior Seedless	2011	Tekirdağ BAE
3	Tekirdağ Misketi	İskenderiye Misketi × Sultani	2011	Tekirdağ BAE
4	Yalova İncisi	Hönüsü × Siyah Gemre	1990	Yalova ABKMAE
5	Uslu	Hönüsü × Siyah Gemre	1990	Yalova ABKMAE
6	Yalova Misketi	Royal × Perle de Csaba	1990	Yalova ABKMAE
7	Yalova Çekirdeksizi	Beyrut Hurması × Perlette	1990	Yalova ABKMAE
8	Ergin Çekirdeksizi	Beyrut Hurması × Perlette	1991	Yalova ABKMAE
9	Spil Karası	Mahrabaşı × Trakya İlkeren	2016	Manisa BAE
10	Ece	Mahrabaşı × Cardinal	2016	Manisa BAE



Şekil 1. Erkenci üzüm çeşidi ıslahında kullanılan ebeveynler (VIVC 2019)



Şekil 2. Chasselas Blanc üzüm çeşidinden ilk aşamada geliştirilen erkenci üzüm çeşitleri (VIVC 2019)

SONUÇ

Dünyada yürütülen asma ıslahı çalışmalarında aranılan ve çalışılan karakterler arasında erkencilik önemli bir yer edinmiş görünmektedir. Özellikle taze tüketim amaçlı yapılan sofralık üzüm sektöründe erken olgunlaşan çeşitler sürekli talep görmüştür ve görmeye devam edecektir. Erken olgunlaşan çeşitlerin azlığı, var olanların diğer kalite parametreleri açısından sahip oldukları sorunlar bu yönlü yapılan ıslah çalışmalarının sürekli aktif olmasına neden olmuştur. Islah edilen erkenci üzüm çeşitlerinin kökeninin tek bir kaynağa dayanması, yürütülen ıslah çalışmalarında varyasyon yaratmada sorunlar oluşturmaktadır.

Bu sorunun yanı sıra erkenci üzüm çeşitlerinin ıslah çalışmalarında ana ebeveyn olarak kullanılması, çekirdeklerinin çimlenme oranlarındaki düşüklüğü nedeniyle sınırlı kalmaktadır. Bu kısıtlamanın önüne geçebilmek adına embriyo kurtarma tekniği çalışmaları gerçekleştirilmekte ve yeni erkenci bireyler elde etme şansı artırılmaktadır. Üzümde erkencilik karakterinin poligenik yapıda olması, bu karakterin moleküler çalışmalarına da yansımış ve seleksiyon ıslahında kullanılabilir fonksiyonel bir markör henüz geliştirilememiştir. Tüm bu güçlükler karşın, özellikle yetiştiricilerin yoğun talepleri karşında bu karakter üzerindeki ıslah çalışmalarının aktif olarak çalışılmaya devam edeceği açıktır.

KAYNAKLAR

- Ağaoğlu YS (2002). Bilimsel ve Uygulamalı Bağcılık (Asma Fizyolojisi I). Kavaklıdere Eğitim Yayınları, No: 5. 445s.
- Barış C (1985). Asmada cinsiyet, çekirdeksizlik, olgunluk zamanı ve dane iriliğinin kalıtımı; melezleme yoluyla erkenci, son turfanda, iri taneli çekirdeksiz yeni sofralık çeşitlerin elde edilmesi ile ilgili çalışmalar. Türkiye I. Bağcılık Sempozyumu Bildirileri. Cilt:1.
- Boubals D, Truel P (1980). Influence of fruit-ripening time in the *Vinifera* grape. IV International Symposium of Grape Breeding. Abstracts.
- Calo AS, Cancellier A, Costacurta C, Lorenzoni C (1980). Heredity of earliness of fruit ripening in *Vitis vinifera* L. In: Proc. 3rd Int. Symp. on Grape Breed., University of California, Davis, pp. 227-234.
- Cancellier S, Calo A, Costakurta A (1990). Genetic improvement for crossbreeding in table grape varieties. Proc. 5th Intern. Symp. Grape Breeding. *Vitis* Special Issue, 81-88.
- Costantini L, Battilana J, Lamaj F, Fanizza G, Grando MS (2008). Berry and phenology-related traits in grapevine (*Vitis vinifera* L.): from quantitative trait loci to underlying genes. *BMC Plant Biology*.
- Dokoozlian NK (2000). Grape berry growth and development. pp. 30-37 in: Raisin Production Manual. University of California, Agricultural and Natural Resources Publication 3393, Oakland, CA.
- Dumitru E, Antoce AO (2016). A new early ripening table grape cultivar obtained in Pietrosa Research Station: *Vitis vinifera* L. cv. Mihaela. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 10: 215-221.
- Ebadi A, Erfani Moghadam J, Fatahi R (2009). Evaluation of 22 populations achieved from controlled crossing between some seeded x seedless grapevine cultivars. *Scientia Horticulturae* 119: 371-376.
- Ergönül O, Özer C, Orhan Özalp Z (2018). Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilen yeni sofralık üzüm çeşitleri. Bahçe 47 (Özel Sayı 1: Türkiye 9. Bağcılık ve Teknolojileri Sempozyumu): 423-428.
- Ergönül O, Özer C, Orhan Özalp Z, Yaşasın AS, Candar S, Kiracı MA, Aydın S, Boz Y, Öztürk L (2015). Melezleme yoluyla erkenci ve son turfanda üzüm çeşitlerinin elde edilmesi. Proje Sonuç Raporu.
- Ergül A, Çakır Aydemir B, Yüksel Özmen C (2017). Asma biyoteknolojisi alanında gelişmeler. *TÜRKTOB Dergisi*. 24: 12-14.
- Fanizza G, Raddi P (1973). The heritability of fruit ripening date in *Vitis vinifera* L. *Vitis* 12: 93-96.
- Fischer BM, Salakhutdinov I, Akkurt M, Eibach R, Edwards KJ, Töpfer R, Zyprian EM (2004). Quantitative trait locus analysis of fungal disease resistance factors on a molecular map of grapevine. *Theor. Appl. Genet.* 108: 501.
- Guo YS, Guo XW, Li YH, Li CX (2003). Inheritance trend in maturity season of grape crossed progenies. *J. Fruit Sci.* 20: 152-154.
- Hajdu E (2015). Grapevine breeding in Hungary. *Grapevine Breeding Programs for the Wine Industry*. Ed: A. Reynolds.
- Ibanez J, Carreno J, Yuste J, Martinez-Zapater JM (2015). Grapevine breeding and clonal selection programmes in Spain. *Grapevine Breeding Programs for the Wine Industry*. Ed: A. Reynolds.
- Lacombe T, Boursiquot JM, Laucou V, Vecchi-Staraz MD, Peros JP, This P (2013). Large-Scale Parentage Analysis in an Extended Set of Grapevine Cultivars (*Vitis vinifera* L.). *Theor Appl Genet.* 126:401-414.
- Lu J, Gao Y (2018). Grape breeding in China. *China-Bulgaria Rural Revitalization Development Cooperation Forum. Proceedings*: 49-62.
- Martins A, Gonçalves E (2015). Grapevine breeding programmes in Portugal. *Grapevine Breeding Programs for the Wine Industry*. Ed: A. Reynolds.
- Mullins MG, Bouquet A, Williams LE (1992). *Biology of the grapevine*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Özer C, Aydın S, Kiracı MA, Ergönül O, Yaşasın AS, Solak E, Eser Ü, Öztürk L (2012). Grape breeding studies by hybridization at Tekirdağ Viticulture Research Station. 35th World Congress of Vine and Wine, 18-22 June 2012, İzmir-Turkey.

- Ramming DW, Emershad RL (1990). Embryo culture of early ripening seeded grape (*Vitis vinifera* L.) genotypes. Hortscience 25(3): 339-342.
- Reynolds AG, Reisch BI (2015). Grapevine breeding in the Eastern United States. Grapevine Breeding Programs for the Wine Industry. Ed: A. Reynolds.
- Sabır A, Tangolar S (2006). Dünyada son yıllarda yürütülen asma ıslahı çalışmalarının hedefleri ve kullanılan ıslah yöntemleri. Alatarım. 5(2): 9-16.
- Song RG, Lu WP, Li CY, Lin XG (2005). Heredity analysis of fruit mature period in progenies from and intraspecific and interspecific hybridization of *Vitis amurensis* Rupr. Acta Hort. Sin. 32: 212-217.
- VIVC (2019). Vitis International Variety Catalogue. <http://www.vivc.de/docs/dataonbreeding/20180122Table%20of%20Loci%20for%20Traits%20in%20Grapevine.pdf> (Erişim tarihi: 25.02.2019).
- Wei X, Clingeleffer P, Sykes S (2003). Narrow-sense heritability estimates for yield and quality characteristics in Csiro's table grape breeding program. Acta Hort. 603: 173-179.
- Xu HY (1997). Genetic analysis on the progeny from grape tetraploid crossed with diploid varieties. Acta Agric. Boreali Occidentalis Sin. 6: 59-62.
- Xu Y, Gao Z, Tao J, Jiang W, Zhang S, Wang Q (2016). Genome-wide detection of SNP and SV variations to reveal early ripening related genes in grape. PLoS ONE 11(2): e0147749.doi:10.1371/journal.pone.0147749.
- Zyprian E, Eibach R, Trapp O, Schwander F, Töpfer R (2018). Grapevine breeding under climate change: applicability of a molecular marker linked to veraison. Vitis 57: 119-123.
- Zyprian E, Ochbner I, Schwander F, Simon S, ausmann L, Bonow-Rex M, Morena-Sanz P, Grando MS, Merdinoglu SW, Merdinoglu D (2016). Quantitative trait loci affecting pathogen resistance and ripening of grapevines. Mol. Genet. Genomics. 291: 1573-1594.

Evaluation of Seed Vigour in White Coat French Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Seed Lots Under Waterlogged or Field Capacity Conditions

Eren OZDEN^{1*}, Sıtkı ERMİS², İbrahim DEMİR³

ABSTRACT: This study was conducted to determine whether electrical conductivity and early radicle emergence count in ten white coat French bean seed lots were related to seedling emergence in waterlogged or field capacity sowing medium. Electrical conductivity (EC) measurements were performed by soaking seeds at 20 °C over 2, 4, 6, 18 and 24 h. Early radicle emergence percentages (RE) were counted after 24, 28, 32, 36, 40, 44 and 48 hours of germination. Seedling emergence percentages were tested by sowing at waterlogged or field capacity medium. Seedling emergence percentages were lower in waterlogged than in field capacity sowing in all seed lots. The EC and RE values were correlated with seedling emergence. In both waterlogged and field capacity sowings, the highest correlation values were observed in the 18 h ($r=0.966$; $p<0.001$; $r=0.965$, $p<0.001$) and 24 h of electrical conductivity ($r=0.947$, $r=0.952$, $p<0.001$) and in the 48 h of the RE test ($r=0.905$, $r=0.918$, $p<0.001$) with seedling emergence. Results showed that the seed vigour potential, in terms of emergence potential, of white coated French bean seed lots can be determined either through 18 h and 24 h EC readings or through 48 hours of early radicle emergence count during germination. Changes in seed vigour with respect to waterlogged or field capacity sowings were discussed for French bean seeds.

Keywords: Early radicle emergence, electrical conductivity, irrigation, seed germination, seedling emergence

Abbreviations: RE: radicle emergence, EC: electrical conductivity, SG: total and normal germination, RH: relative humidity

¹ Eren OZDEN (Orcid ID: 0000-0001-7507-9815), Iğdir University, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture, Iğdir, Turkey,,

² Sıtkı ERMİS (Orcid ID: 0000-0003-4919-921X), Variety Registration and Seed Certification Center, Ankara, Turkey

³ İbrahim DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-4515-0689), Ankara University, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture, Ankara, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Eren OZDEN, e-mail: eren.ozden@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Vigour is an essential component of seed quality, which can be observed in differences in the field or glasshouse emergence potential of seed lots. Irregular and non-uniform emergence is a common phenomenon in white French bean seeds. It has been reported that seed coat affected different parameters, for example, water uptake by the seed (De Souza and Marcos-Filho, 2001), seed dormancy (Baskin et al., 2000), seed quality due to colour of seed coat (Mavi, 2010) and germination (Nerson, 2002). Seed lots with white testa showed lower emergence percentages compared to lots having dark coloured testa in French bean (Powell et al., 1986). For this reason, vigour determination in white coloured seed lots is more important to obtain an estimate on emergence potential. There are various seed vigour tests used to predict emergence potential of seed lots (Gupta, 1993; Usha and Dadlani, 2015). Common tests for legumes is the electrical conductivity of seed soaking water (ISTA, 2017). The white seeded lots had higher levels of solute leakage compared to coloured ones (Powell et al., 1986). One reason is fast imbibition, which results in higher solute leakage (higher EC values). Rapid imbibition may easily occur when free water is available in the seed bed, which is observed when irrigation is done just after sowing (water logging/excessive watering). However, the reasonable amount of water in the seed bed (i.e. the field capacity) presumably results in slow imbibition, less leakage and higher emergence. More recently, radicle emergence test (RE) during germination was considered a suitable vigour test and found to be correlated to emergence percentages (Khajeh-Hosseini et al., 2010; Ermis et al., 2015; Ozden et al., 2017). The conductivity growth due to membrane collapse, mitochondrial changes, chromosomal irregularity and free radicals in seed lots (Mavi, 2010). The aim of the present study was to investigate whether differences in the vigour of white coloured French bean seed lots can be determined

by electrical conductivity and early radicle emergence tests, in relation to emergence potential, when sown under waterlogged (excessive watering) and field capacity planting conditions.

MATERIALS AND METHODS

Ten white testae seed lots of French bean (*Phaseolus vulgaris* L. cultivar Ayşe Kadın), produced by various seed companies (all produced in 2015 and 2016), were bought in Ankara in May 2016 from retail outlets. The germination of four replicates of 25 seeds from each seed lot was assessed using the between-paper method (ISTA, 2017) at 25 °C in the dark. Rolled paper towels were placed in plastic bags to prevent water loss, and 2 mm radicle emergence counts were made after 24, 28, 32, 36, 40, 44 and 48 hours. Total and normal germination (SG) was determined after 9 days (Final germination). Three replicates of 50 seeds in each lot were weighed (to 0.0001 g), kept at 100% relative humidity in mesh trays overnight and soaked in 200 ml distilled water at 20 °C in the dark. The conductivity of seed soak water was measured after 2, 4, 6, 18 and 24 h using a conductivity meter (Schott-Gerate GmbH, Hofheim) and expressed per gram of seeds ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$).

For the seedling emergence tests, four replicates of 25 seeds from each lot were sown 4 cm deep in plastic seed trays (32cmx16cmx8cm / length x width x deep) containing peat moss medium (Plantaflor, Germany) and perlite mixture (2:1). Half of the trays were waterlogged and the other half was kept in field capacity. Waterlogged sowing method was obtained by excessively watering the trays (about 200 ml water in each tray), water drips (saturated) were seen under the trays. Field capacity sowing was applied by arranging seed moisture of medium about 27-30% through adding required amount of water (field capacity) by weight. Modules were placed in climatic room at 20 °C and about 70±5% RH in order to minimize evaporation.

Illumination was provided with $72 \mu\text{Mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ light from white fluorescent lamps. Trays were irrigated, regularly by the second day of sowing to 16 days. Emergence counts were made every day for 16 days, with the appearance of leaves on the surface used as the emergence criterion. At the end of the experiment; total, normal and abnormal seedling emergence percentages were determined.

Statistical analysis was performed using SPSS to perform ANOVA and regression analysis. Comparison of means was made at 5%.

Percentages were arcsine transformed prior to analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

All seed lots had a final total germination level above 92% and a standard laboratory germination (normal seedling) level above 50% (Table 1). Despite higher germination, there were large differences in radicle emergence percentages in germination until 48 hours, seedling emergence percentages and electrical conductivity values (Table 2).

Table 1. Changes in radicle emergence count (RE) (24, 28, 32, 36, 40, 44 and 48 h) and final (9 days) germination percentages in ten French bean seed lots. Means in the same column with the different letters are significantly different at 5% level.

Seed lots	RE Count (%)							Final Germination (%)	
	24 h	28 h	32 h	36 h	40 h	44 h	48 h	Total	Normal
1	7 b	20 b	43 a	52 b	64 b	78 b	87 a	99 a	93 a
2	3 c	7 d	19 d	32 d	52 c	62 e	80 b	97 a	91 b
3	3 c	12 c	29 c	47 c	73 a	83 a	86 a	99 a	85 c
4	1 d	8 d	16 e	27 e	47 d	65 d	81 b	98 a	80 d
5	13 a	23 a	39 b	57 a	65 b	69 c	76 c	95 b	77 e
6	0 e	1 f	4 i	14 g	30 g	51 hi	70 d	93 c	77 e
7	0 e	1 f	11 g	25 ef	40 e	53 g	70 d	98 a	72 f
8	0 e	5 e	13 f	26 ef	47 d	59 f	69 d	97 a	66 g
9	0 e	2 f	6 h	14 g	28 h	52gh	62 e	97 a	52 h
10	0 e	4 e	10 g	24 f	36 f	50 i	62 e	92 c	50 i

Table 2. Electrical conductivity (EC) measurements after 2, 4, 6, 18 and 24 hours of soaking and seedling emergence percentages when sown in waterlogged and field capacity conditions in ten French bean seed lots. Means in the same column with the different letters are significantly different at 5% level.

Seed lots	EC ($\mu\text{Scm}^{-1}\text{g}^{-1}$) / h					Seedling emergence (%)	
	2 h	4 h	6 h	18 h	24 h	Waterlogged	Field Capacity
1	4.2 c	8.4 b	12.4 b	20.6 a	24.5 a	79 Ba	99 Aa
2	3.1 b	5.8 a	9.9 a	22.1 b	26.9 b	71 Bc	95 Ab
3	9.2 f	14.0 e	17.2 e	22.4 b	29.6 c	75 Bb	99 Aa
4	3.1 b	5.8 a	9.9 a	23.1 c	30.9 d	69 Bc	89 Ac
5	10.1 g	14.7 f	17.8 e	26.9 d	31.1 d	61 Bd	87 Ac
6	2.4 a	5.7 a	9.6 a	28.3 e	34.8 e	59 Bd	84 Ad
7	5.4 d	10.0 c	13.7 c	28.8 e	35.5 f	55 Be	81 Ae
8	8.1 e	12.2 d	15.3 d	30.7 f	37.5 g	61 Bd	83 Ade
9	8.5 e	13.5 e	19.4 f	31.8 g	39.8 h	56 Be	81 Ae
10	10.9 h	17.8 g	22.2 g	39.6 h	49.6 i	37 Bf	67 Af

Emergence was different between seeds sown in waterlogged (excessive watering) and in field capacity conditions. In all seed lots, performing irrigation immediately after sowing

led to lower emergence percentages compared to seeds sown in field capacity level. The differences were lowest in lot 1 and 4, as 20%, and the highest in lot 9 and 10, as 25 to 30% (Table 2).

Gradual increase in EC values were observed in all seed lots as soaking time increased from 2 h to 24 h. In the final measurement of 24 h, EC varied between 24.5 (Lot 1) and 49.9 (Lot 10) $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$. Seed lots with low electrical conductivity after 18 and 24 h also showed higher seedling emergence in waterlogged and field

capacity conditions. In both waterlogged and field capacity sowing emergence, the highest significant negative correlation was observed between conductivity after 18 ($r=0.966$; $p<0.001$; $r=0.965$, $p<0.001$) and 24 h ($r=0.947$; $p<0.001$; $r=0.952$, $p<0.001$) (Table 3).

Table 3. Correlation coefficient (r) of between radicle emergence count (%) and EC ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$) values in different hours of French bean seed lots with seedling emergence at waterlogged and field capacity sowings.

Criteria	Seedling Emergence Percentages	
	Waterlogged	Field capacity
Total germination	0.765**	0.726*
Normal germination	0.877***	0.897***
<u>Radicle Emergence Test (RE)</u>		
24 h	0.369	0.427
28 h	0.522	0.553
32 h	0.615*	0.653*
36 h	0.542	0.600
40 h	0.684*	0.736*
44 h	0.809**	0.838**
48 h	0.905***	0.918***
<u>Electrical Conductivity (EC)</u>		
EC 2 h	0.482	0.421
EC 4 h	0.545	0.483
EC 6 h	0.592	0.537
EC 18 h	0.966***	0.965***
EC 24 h	0.947***	0.952***

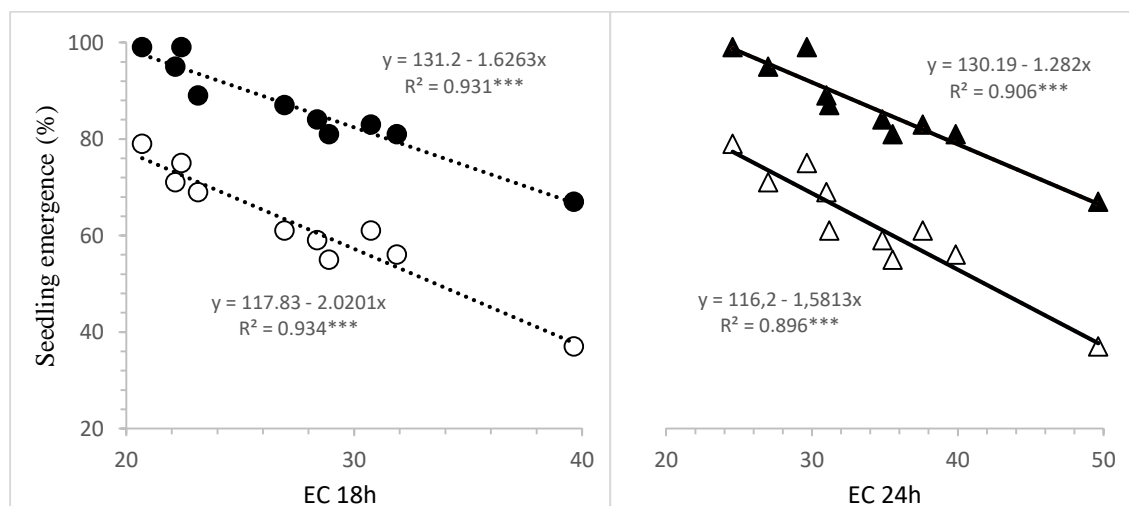


Figure 1. Relationship between electrical conductivity (EC, $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$) values of 18 h and 24 h and seedling emergence at waterlogged (\circ, Δ) and field capacity (\bullet, \blacktriangle) sowings in ten French bean seed lots.

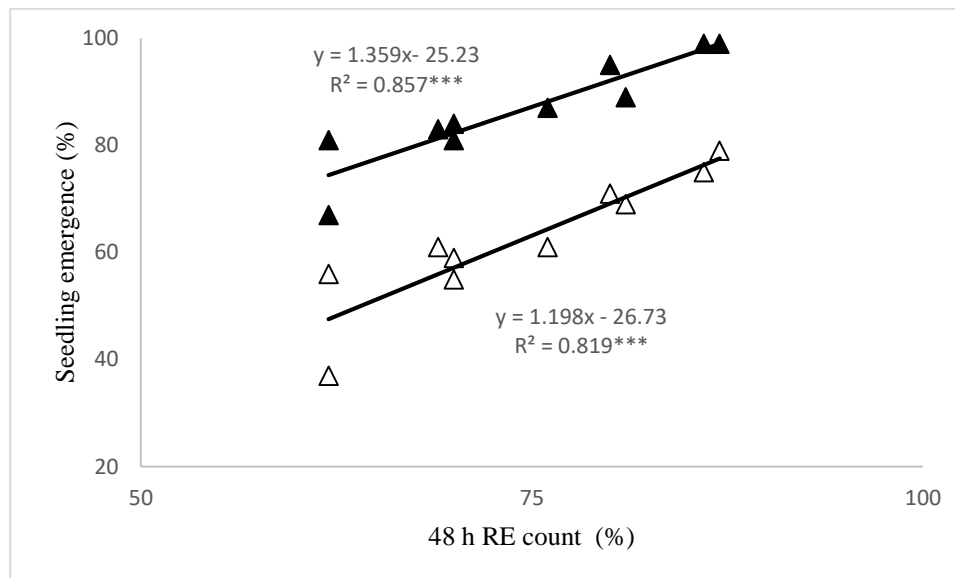


Figure 2. Relationship (R^2) between RE test of 48 h and seedling emergence at waterlogged (Δ) and field capacity (\blacktriangle) conditions in ten French bean seed lots.

The highest significant positive correlation between early radicle emergence after 48 h was correlated with waterlogged and field capacity emergence percentages ($r=0.905$, $p<0.001$, $r=0.918$, $p<0.001$). Results in Figure 1 and 2 showed that EC of 18 h and 24 h and RE of 48 h were highly related ($p<0.001$) to seedling emergence at waterlogged and field capacity sowings.

The significant negative correlation of leachate conductivity with seedling emergence suggests that a conductivity test for seed vigour could be applied to French bean to identify seed lots with poor emergence potential, which is already been introduced into the ISTA Rules (ISTA, 2017) as a validated vigour test. Radicle emergence test (RE) is found to be related to emergence percentages and seedling size in different crop seeds (Khajeh-Hosseini et al., 2010; Ermis et al., 2015). Our results indicated RE can possibly be used as vigour test in French bean seed lots. Further studies with larger numbers of seed lots are needed.

Differences in seed vigour, reflected in a range in emergence performance, can be attributed to imbibition damage (Legesse and Powell, 1996; Usha and Dadlani, 2015), which is

related to testa colour. White coated beans adhere loosely to the seed coat, which allows the rapid movement of water through the gap between the seed coat and cotyledons, resulting in imbibition damage and poor emergence. On the other hand, the dark seed coat adheres closely to the cotyledons, thereby limiting water movement into the seed and reducing imbibition damage (Powell et al., 1986; De Souza and Marcos-Filho, 2001). In our study, we compared the vigour of white coated seed lots. Excessive watering immediately after sowing reduced emergence percentages compared to sowing in field capacity. It is obvious that excessive watering after sowing induced imbibition damage, which resulted in lower emergence. Additionally, vigour differences reflected in emergence percentages in the same planting method can be due to physiological ageing, such as storage, pre-harvest factors (Khajeh-Hosseini et al., 2010). Seed germination and emergence rate may not be successful in unfavorable environmental and soil conditions. Especially if the soil structure is degraded, there is no quality emergence. Because the water can not keep the soil and the condition will not be suitable for plant development.

For bean lots sown in both waterlogged and field capacity conditions, electrical conductivity readings at 18 and 24 h in field capacity waterlogged conditions and at 48 h of RE were highly correlated with seedling emergence. Relationship between earlier EC readings and at 48 h of RE were not as high as these aforementioned correlations. Similar relationships between EC, early radicle emergence count and seedling emergence were also reported in previous studies (Khajeh-Hosseini et al., 2010; Matthews et al., 2009).

CONCLUSION

Both methods can potentially be used as quick, cheap and simple methods for seed vigour testing prior to sowing. Routine testing EC readings can be done overnight (18 hours) or a daily routine (24 hours). RE test of 48 hours is slightly longer but it also gives results in two days. The tests would be particularly useful for distinguishing seed vigour ranking in bean seed lots when sowing in adverse conditions, such as excessive watering after sowing.

REFERENCES

- Baskin J.M., Baskin C.C., Li X., 2000. Taxonomy, anatomy and evolution of physical dormancy in seeds. *Plant Species Biology*, 15: 139–152.
- De Souza F.D., Marcos-Filho J., 2001. The seed coat as a modulator of seed-environment relationships in Fabaceae. *Revista Brasileira de Botanica*, 4: 365–375.
- Ermis S, Karlioglu M, Ozden E, Demir I, 2015. Use of a single radicle emergence count as a vigor test in prediction of seedling emergence potential of leek seed lots. *Seed Science and Technology*, 43(2): 308-312.
- Gupta PC, 1993. Seed vigor testing. In: *Handbook of seed testing* (Ed. Agrawal, P.K.). DAC, Ministry of Agriculture, Govt. of India, New Delhi, 242-249.
- ISTA, 2017. *International Rules for Seed Testing*. Bassersdorf, CH- Switzerland.
- Khajeh-Hosseini M, Nasehzadeh M, Matthews S, 2010. Rate of physiological germination relates to the percentage of normal seedlings in standard germination tests of naturally aged seed lots of oilseed rape. *Seed Science and Technology*, 38(3): 602-611.
- Legesse N, Powell AA, 1996. Relationship between the development of seed coat pigmentation, seed coat adherence to the cotyledons and the rate of imbibition during the maturation of grain legumes. *Seed Science and Technology*, 24(1): 23-32.
- Matthews S, Demir I, Celikkol T, Kenanoglu BB, Mavi K, 2009. Vigour tests for cabbage seeds using electrical conductivity and controlled deterioration to estimate relative emergence in transplant modules. *Seed Science and Technology*, 37(3): 736-746.
- Mavi K, 2010. The relationship between seed coat color and seed quality in watermelon Crimson sweet. *Hort. Sci. (Prague)*, 37: 62–69.
- Nerson H, 2002. Effects of seed maturity, extraction practices and storage duration on germinability in watermelon. *Scientia Horticulturae*, 93: 245–256.
- Ozden E, Delialioglu RA, Muhie SH, Demir I, 2017. Prediction of germination of commercially available seed lots by regression models developed by artificial and natural ageing and electrical conductivity in leek. *Seed Science and Technology*, 45(2): 465-674.
- Powell AA, De Oliveira MA, Matthews S, 1986. Seed vigor in cultivars of dwarf French bean (*Phaseolus vulgaris*) in relation to the colour of the testa. *Journal of Agricultural Science*, 106: 419-425.
- Usha TS, Dadlani M, 2015. Evaluation of seed vigor in soybean (*Glycine max*). *Legume Research*, 38(3): 308-312.

Evaluation and Comparison of Some Parameters in Four Garlic Varieties

Selen AKAN^{1*}

ABSTRACT: This research is aimed to determine the variation and identification of some morphological and biochemical parameters among different garlic varieties. In this research, three foreign hardneck (French, Spanish, Chinese) and one Turkish softneck garlic varieties have been studied. The investigated traits are included the bulb and clove weight, clove height, number of clove/bulb, color values (L, a, b), pH, titratable acidity (TA), total soluble solids (TSS), dry matter (DM), total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (AA). It is possible to say that varieties were significantly different on the basis of all morphological characters. The results indicated that Turkish variety had the highest TA (1.21%), TSS (36.80%) and AA (62.58% I) and the highest DM was obtained from French variety. Meanwhile, Spanish and Chinese varieties have higher L values (88.15 and 87.24) than others. On the other hand the highest level of TPC (32.17 mg GAE g⁻¹ FW⁻¹) was found in Chinese variety. In accordance with correlation analysis, there was a statistically significant correlation between TSS and TA, and also TPC was significantly correlated with pH and TA (p≤0.05). The result will be helpful for the future studies to understand the similarities and differences of this 4 varieties of morphological and biochemical properties. This study will be good to repeat the experiment at multi variations grown worldwide. However, further studies should be done in this respect in the coming years.

Keywords: Garlic, bulb, morphologic character, biochemical quality

¹ Selen AKAN (**Orcid ID:** 0000-0002-2452-6483), Ankara University, Faculty of Agriculture, Horticulture Department, Ankara, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Selen AKAN, e-mail: selenakan2@gmail.com

INTRODUCTION

Garlic is one of the first cultivated *Allium* species. The origin of the garlic is northwestern side of the Tien Shan Mountains and moved from here to Central Asia, Africa, Europe and America nearly 10.000 years ago (Etoh and Simon, 2002; Ipek et al., 2008). China is the main garlic producer and exporter country in the world. It's production is 22.160.465 tonnes and Turkey ranks the thirteenth (148.133 tonnes) country in the world for garlic production (FAO, 2017).

Garlic has known since ancient Egypt and it's cultivation is estimated that has been done for 5000-6000 years (Ipek et al., 2008). Currently, there are about 600 garlic varieties worldwide (Anonymous, 2018). There are about 36 different garlic genotypes around the Turkey (Turkes, 1978). The most common variety of garlic is called 'Taşköprü' rich in soluble solids content, ascorbic acid, minerals, aroma components, antioxidant activity and sulfur compounds (Artik and Poyrazoglu, 1994). Although it is propagated asexually, large scale morphological and agronomic diversity have been observed in garlic (Figliuolo et al., 2001). The morphological and genetic variations are great different in most of garlic characteristics (bulb weight, bulbing ratio, T.S.S and storability) among garlic genotypes (Osman and Abd El-Hameid, 1990; Gad El-Hak and Abd El-Mageed, 2000).

Garlic is classified into two types, one of them is softneck (*Allium sativum* sub var. *sativum*) and the other one is hardneck (*Allium sativum* sub var. *ophioscorodon*). Softneck garlics have economical importance, numerous smaller cloves, a high number of protective shells, and a pungent odour, beside hardneck has a green stalk, or "scape," in the spring and larger cloves. However, hardneck varieties are stored for shorter than softneck varieties. The farmers prefer hardneck garlic for growing, with a larger, bright bulbs and cloves. And also, it is demanded by consumers because of it's easy peel.

Some quality parameters of garlic bulb are color, pH, soluble solids content, moisture, reducing sugar content, firmness. These are so important in terms of consumer preferences (Pardo, 2007). Quality of garlic is effected by many factors such as variety, ecological factors, sulfur, nitrogen and selenium contents in the soil, growing temperature, cultivation method, storage temperature and storage time. Also, color of garlic bulb can range from white to red, purple or pink.

We utilized from garlic in terms of nutrition and health benefits. Antioxidant activity of garlic is very important because, it is relate to many therapeutic effects such as antithrombotic, anti-aging, cardiovascular protection and cancer prevention (Huang et al., 2015). Meanwhile, the strong correlation was found between antioxidant activity and total phenolics content (Chen et al., 2013). Additionally, Kyung (2012) reported that there was a correlation between total phenolics, flavonoids content and antioxidant activity.

There have been few studies on the biochemical compounds of garlic based on foreign both hardneck and softneck varieties. So the major aim of this study was to determine similarities and compare differences among four garlic varieties according to their morphological and biochemical properties.

MATERIALS AND METHODS

Plant Material

This research was conducted in 2017 in laboratory at Department of Horticulture Faculty of Agriculture, Ankara University in Ankara, Turkey. Four foreign garlic varieties (V1: French, V2: Spanish, V3: Chinese and V4: Turkish) were obtained from 4 different region at mature stage.

The bulbs were imported from France, Spain and China to Turkey in 2017 harvest season (early and late June) from growers by transportation (Table 1). French (V1) variety was grown in East of France (Nice). Bulbs of Spanish (V2) garlic cultivar called 'Ajo Spring Blanco'

was grown in Bigastro province in south of Spain. Chinese (V3) type was purchased from Shandong (coastal province of China). Turkish (V4) garlic

‘Taşköprü’ originated from Taşköprü district in Black Sea Region, Northern part of Turkey.

Table 1: Description of the varieties regarding location, latitude, longitude and elevation.

Varieties	Location	Latitude (N)	Longitude (E)	Elevation (m)
French (V1)	Alsace	48° 19' 5"	7° 26' 29"	1426
Spanish (V2)	Bigastro	38° 03' 47"	0° 53' 44"	24
Chinese (V3)	Shandong	36° 05' 54"	120° 22' 18"	1545
Turkish (V4)	Taşköprü	41° 30' 50"	34° 12' 53"	553

Three of the selected genotypes (V1, V2 and V3) belong to hardneck type (*Allium sativum* sub var. *ophioscorodon*) and the other one (V4) belongs to softneck type (*Allium sativum* sub var. *sativum*). The bulb characteristics for those varieties and the main descriptors of

morphological characteristics are shown in Table 2. Morphological characteristics were measured according to the International Union for the Protection of New Varieties of Plants (UPOV, 2001). Thus, eight traits were investigated.

Table 2: Main descriptors of morphological characteristics.

Properties	V1	V2	V3	V4
Skin color of bulb	white	white	white	cream
Skin color of the clove	white	white	white	brown
Clove color of flesh	yellowish	yellowish	yellowish	yellowish
Distribution of cloves	radial	radial	radial	non-radial
Compactness of cloves	medium	medium	compact	compact
Anthocyanin stripes on dry external scales on bulb	present	absent	present	present
Anthocyanin stripes on dry external scales on clove	present	present	present	present
External cloves of bulb	absent	absent	absent	present

Assessments

Clove weight was measured with digital scales (Mettler Toledo) and heights were recorded with the help of digital Vernier (150 x 0.02 millimeter). The number of cloves/bulb were counted manually. Garlic was peeled by hand and stored at room conditions (20±2 °C) until used.

Color measurements were done with a chromameter (Minolta CR-200) using the CIE L, a, b color space system and L (Lightness), a (green-red) and b (blue-yellow) values were examined in this study. Dry matters (DM) were analyzed by drying triplicate 5 g garlic cloves (AOAC, 1984). pH values were determined with

using MilliporeSigma Color pH ast[®] pH Test Strip Assortment. Garlic samples were diluted with distilled water (1/10 w/v). Then, the strip was dipped into the sample tube for 3 seconds and then taken out from the sample solution and excess water was removed by shaking of strip. The strip placed on a clean and dry surface. After 5 minutes, the color was matched with the color scale of the product for determine the pH value. Total soluble solids (TSS) (%) was measured by Abbe refractometer (Leica). Titratable acidity (TA) was determined in squeezed garlic juice by using an automatic titrator (DL 50 Mettler

Toledo) and results were given as citric acid percentage.

Antioxidant activity (AA) was determined as DPPH radical scavenging activity using the method of Brand-Williams et al. (1995) with minor modifications. The percentage of inhibition reflects (Equation 1) how antioxidant compound are able to remove DPPH radical at the given time.

$$\text{Inhibition (I)(\%)} = ((\text{Abs}_{\text{control}} - \text{Abs}_{\text{sample}}) / \text{Abs}_{\text{control}}) \times 100 \quad (1)$$

Total phenolics content (TPC) was analysed using the Folin Ciocalteu procedures based on the method described by Lu et al. (2011) and Akan et al. (2019) with minor changes. The absorbances were measured at 765 nm on a spectrophotometer (Shimadzu UV/VIS). TPC values were determined based on a gallic acid curve and results were given as mg of gallic acid equivalents/g freshweight (mg GAE g⁻¹ FW⁻¹).

Statistical Analysis

All analyses were carried out in triplicate and five bulbs were used for each replication. Datas were expressed as means \pm standard error of mean. The statistical analysis of data was performed using one-way analysis of variance (ANOVA) and means were compared with Duncan's Multiple-Range Test at $p \leq 0.05$ error level. Correlation matrix was done with using SPSS Professional Statistics (SPSS Inc., Chicago, IL).

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, it was considered important to measure both morphologic and some biochemical properties of some garlic samples. Biometric parameters (Bulb and clove weight, clove height and clove numbers) per bulb are shown in Table 3. These parameters were used to investigate and define the morphological differences among varieties. The variability between 4 genotypes is found statistically significant. Kaushik et al. (2016) explained the variation observed in morphological characters among the genotypes

by the differences in genetically constituents as well as environmental effects.

Preliminary evaluations among 4 studied genotypes showed that the average bulb weights of V2 (77.02 g) was higher than V1 (67.93 g), V4 (58.17 g) and V3 (48.00 g), respectively (Table 3). We observed a statistically significant variation in bulb weight of these varieties. Differences in weight of the bulbs might be due to the environmental condition and genotype of garlic varieties. This is in agreement with results reported by Islam et al. (2007), Panse et al. (2013), Benke et al. (2018) and Yeshiwas et al. (2018).

Regarding clove weight, V1 samples show the highest value (9.58 g), followed by V2 (5.54 g) and V4 (4.07 g), respectively. The lowest clove weight (3.72 g) was obtained in V3 as seen in Table 3. There is a significant difference in clove weight of three different varieties of garlic cloves. These variations is thought to be due to the genetic variations among garlic varieties, as well as environmental sources and cultivation conditions. Our findings are higher than early findings of Baghalian et al. (2005), Grégrova et al. 2013 and Youssef et al. (2014).

The data concerning the mean values, results were shown that maximum clove height (40.14 mm) was noted in variety V2 followed by variety V1 (36.17 mm) and variety V3 (35.06 mm), while minimum clove height (34.84 mm) was noted in V4 variety. All three varieties (V1, V3 and V4) are statistically a like to each other except variety V2 in clove height (Table 3). Our findings are higher than Singh and Chand (2003). Generally, our results are in accordance with Osman and Abd El-Hameid (1990), because these authors claimed that garlic genotypes from different parts of the world grown in different environments vary much in their clove size.

Number of cloves per garlic bulb ranged from 6 to 16. Significant variations were recorded among varieties with regard to the cloves number per bulb. The mean values indicate that a greater

number of cloves/bulb (16.6) was recorded in V4 followed by V2 (14.0) and V3 (12.3), respectively (Table 3). While minimum number of cloves per bulb (6.6) was noted in variety V1. Meanwhile, the lowest number of cloves per bulb was recorded from the highest weight and height of cloves. These results were in agreement with earlier findings of Fikreyohhanis (2005), because author claimed that clove size had significant

effects on the number of cloves per bulb. And also similar results confirmed by Hussein et al. (1995), Gad El-Hak and Abd El-Mageed (2000), Rahim et al. (2003), Islam et al. (2004), Zahedi et al. (2007) and Moustafa et al. (2009). These authors found that variations in bulb weights and number of cloves/bulb within their tested garlic genotypes.

Table 3: Comparison of four garlic varieties for biometric parameters.

Varieties	Bulb weight (g)	Clove weight (g)	Clove height (mm)	Number of clove/bulb
V1	67.93 ± 0.95 b*	9.58 ± 1.86 a	36.17 ± 2.99 b	6.66 ± 1.15 c
V2	77.02 ± 3.83 a	5.54 ± 0.39 b	40.14 ± 0.46 a	14.00 ± 1.00 ab
V3	48.00 ± 0.30 d	3.72 ± 0.76 c	35.06 ± 0.53 b	12.33 ± 2.51 b
V4	58.17 ± 1.36 c	4.07 ± 0.06 c	34.84 ± 0.61 b	16.66 ± 0.57 a
LSD (0.05)	3.945	0.320	2.953	2.824
P. Value	0.000	0.001	0.011	0.000

*: mean±standard error of mean. ¹Small letters show differences among varieties $P \leq 0.05$.

Table 4 shows significance level among varieties on L, a, b, pH, TA (%), TSS (%) and DM (%). The present study revealed that highest DM content (39.59%) was observed in variety V1 and followed by V3 (39.36%). Whereas, minimum DM content (36.60%) was obtained in the clove V2 (Table 4). This might be due to the fact that larger sized cloves have more moisture content comparatively which results in higher physiological losses and ultimately lower percentage of dry matter content. DM contents were not significantly effected by varieties. Our results are higher than Artik and Poyrazoglu (1994) and Gautam et al. (2018). Similarly, our Chinese variety's results were higher than Pardo's et al. (2007) findings. But all DM results were lower than Singh and Chand (2003) and Singh et al. (2012) results.

Consumers prefer white bulbs of total soluble solids content (>35% in both cases) (Anonymous, 1997; USDA, 1997). TSS is used as an indicator of its storability (Foskett and Peterson, 1950). TSS results showed significant differences among garlic varieties (Table 4). This

variation could be emerged from different environmental conditions. Total soluble solids content ranged from 33.13 to 36.80%. Highest TSS was recorded in V4 (36.80%) and the lowest value were recorded with 34.13 and 33.13% in V3 and V2, respectively. Our results gave much higher values than Pardo et al. (2007), Grégrova et al. (2013) and Youssef et al. (2014). On the other hand, our results are lower than early reports of Artik and Poyrazoglu, (1994), Singh and Chand, (2003) and Singh et al. (2012). Garlic genotypes grown in different environments vary much with their TSS.

Color is one of the most important quality characteristic in terms of consumer acceptance of garlic. Changes in L values were given in Table 4, the highest results of the L values were found in V2 (88.15) followed by V3 (87.24) and V4 (84.85) and the lowest data was taken from V1 (73.54). Effects of variety for this parameter were not found statistically significant ($p \leq 0.05$). Table 4 revealed that the highest a value was recorded in V4 (-2.21) and lowest value was taken from V3 (-3.14). Three of them were statistically similar

but only V4 was found to be statistically different. Regarding *b* values, statistically significant differences were attractive for all varieties. *b* results were noted as 26.38, 21.33, 20.32 and 17.89 in V1, V3, V2 and V4, respectively. Our results (*L*,*a*,*b*) were higher than varieties used by Rejano et al. (1997). Although, *L* and *b* values were found higher, *a* values were noticed lower than results of Artik and Poyrazoğlu (1994) and Pardo et al. (2007). Additionally, *L* and *a* values were lower, and *b* values were higher than Grégrova et al. (2013).

Titrateable acidity is a critical quality parameter in garlic. TA content were determined between 1.06-1.21%. As regards TA, V4 (1.21%) and V1 (1.19%) were found to be highest, which were significantly different from the V2 (1.07%) and V3 (1.06%) (Table 4). Our results are higher than reports of Artik and Poyrazoglu (1994), Dronachari et al. (2010) and Akan (2016). Considering TA, it is an important parameter for freshness, mature stage, flavor and microbial quality.

To evaluate the quality of garlic and garlic products, it is important to consider pH levels. Generally, pH level may influenced mainly by irrigation, fertilization and ecological conditions. Based on our pH results in Table 4, higher values were found in V4 and V3. V1 showed the lowest pH level. When comparing pH levels among varieties, significant difference was only for V1. In all cases, pH level was between 5.50 and 6.33. Some early reports (Artik and Poyrazoğlu, 1994; Pardo et al., 2007) were found higher than our results.

AA in varieties ranges from 42.62% I to 62.58% I. Varieties V4 (62.58% I) and V3 (42.62% I) exhibiting a high and low antioxidant activity, respectively. AA was found statistically different among varieties (Figure 1). Our findings were higher than Queiroz et al. (2009), Priečina

and Karlina (2013) and Kavalcová et al. (2014), Ghasemi et al. (2015). According to these results, it seems that the level of AA in garlic has been affected by geographical area. Additionally, Strail et al. (2006) and Bozin et al. (2008) stated that the reason for this may be the experimental method, the polarity of the garlic extracts and the content of the different phenolic compounds it contains.

TPC results of four garlic varieties are seen in Figure 1. Significant differences were not observed among varieties, the highest value of TPC was recorded in V3 (32.17 mg GAE g⁻¹ FW⁻¹), and also variety V1 (26.11 mg GAE g⁻¹ FW⁻¹) has the lowest TPC values (Figure 1). Generally, very small variations were found in TPC between different garlic varieties. Regarding TPC content, results were higher than Bozin et al. (2008), Queiroz et al. (2009), Beato et al. (2011) Priečina and Karlina (2013), Kavalcová et al. (2014) and Petropoulos et al. (2018) findings, but lower trend was observed in varieties of Nagella et al. (2014) and Ghasemi et al. (2015) used in their study. However, these higher results from earlier findings are most probably due to genotype and different region effect, cultivation practices and climatic conditions beside differences in the methodology and the experimental conditions used in the different studies.

Correlation matrix was also done to determine the relationships among different parameters in this study. Simple correlation was done on analysed parameters of different garlic varieties (Table 5). TSS was positively and significantly correlated with TA, DM and *L* value were non-significantly correlated with other parameters. *a* value was significantly correlated with TA; *b* value was significantly correlated with pH, *L* and *a* value. Significant positive correlation of AA was observed with *a* value. Also, TPC was significantly correlated with pH and TA.

Evaluation and Comparison of Some Parameters in Four Garlic Varieties

Table 4: Interaction effect of garlic varieties on L, a, b, pH, TA (%), TSS (%) and DM (%).

Var.	L	a	b	pH	TA	TSS	DM
V1	73.54 ± 2.94 *	-3.01 ± 0.19 b ¹	26.38 ± 1.93 a ¹	5.50 ± 0.00 ns	1.19 ± 0.00 a	35.86 ± 0.25 b	39.59 ± 1.35 ns
V2	88.15 ± 1.01 ns	-2.93 ± 0.27 b	20.32 ± 1.28 b	6.16 ± 0.57 ns	1.07 ± 0.00 b	33.13 ± 0.15 d	36.60 ± 0.16 ns
V3	87.24 ± 1.21 ns	-3.14 ± 0.43 b	21.33 ± 0.86 b	6.33 ± 0.28 ns	1.06 ± 0.10 b	34.13 ± 0.25 c	39.36 ± 2.15 ns
V4	84.85 ± 0.24 ns	-2.21 ± 0.06 a	17.89 ± 0.35 c	6.33 ± 0.28 ns	1.21 ± 0.00 a	36.80 ± 0.26 a	38.84 ± 2.14 ns
LSD(0.05)	-	0.517	2.359	-	0.089	0.441	-
P. Value	0.083	0.013	0.000	0.059	0.052	0.000	0.189

*: mean ± standard error of mean.

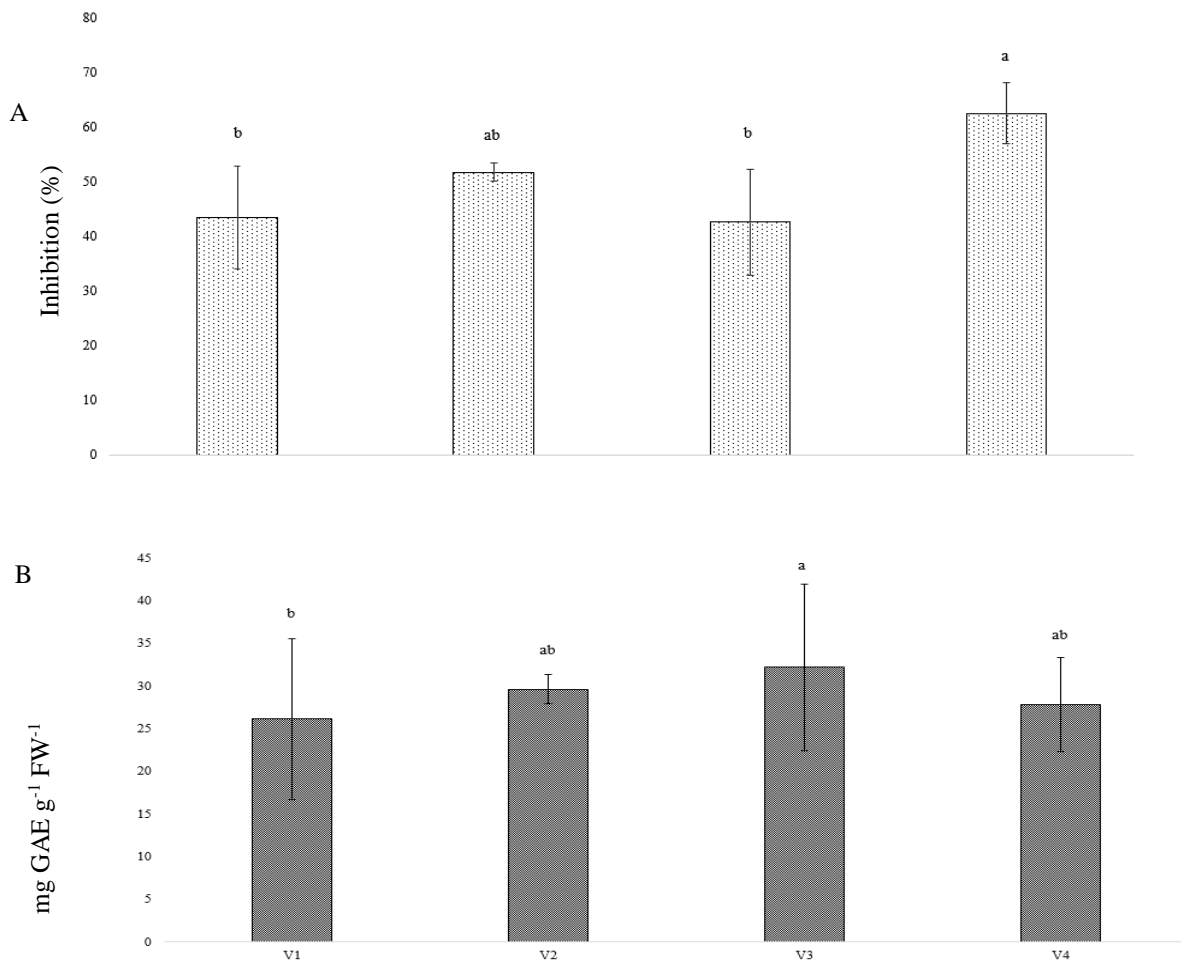
¹Small letters show differences among varieties (P ≤ 0.05).

ns: non significant

Table 5: Simple correlation on analysed parameters of different garlic varieties.

Parameters	pH	TA	TSS	DM	L	a	b	AA	TPC
pH	1								
TA	0.152	1							
TSS	0.526	0.005*	1						
DM	0.533	0.995	0.093	1					
L	0.101	0.203	0.164	0.174	1				
a	0.640	0.029*	0.062	0.541	0.984	1			
b	0.009*	0.917	0.920	0.246	0.013*	0.045*	1		
AA	0.187	0.464	0.253	0.830	0.857	0.041*	0.100	1	
TPC	0.037*	0.010*	0.077	0.423	0.330	0.633	0.379	0.594	1

* Significant at 0.05 probability level.

**Figure 1:** Antioxidant activity (A) and total phenolics content (B) of four different garlic varieties.

CONCLUSION

All analysis of the variability indicators in garlic varieties exhibited similar or dissimilar results. According to the our results, the effect of variety was significant for all morphological characters (Bulb weight, clove weight, clove height, number of clove/bulb). Meanwhile, lack of significant variation in some biochemical parameters can be explained by different genetic and environmental conditions.

Turkish cultivar (Taşköprü) variety V4 has great characteristics such as TA (1.21%), TSS (36.80%) and antioxidant activity (62.58% I). On the other hand, imported cultivars can be considered promising cultivars because Spanish variety V2 and Chinese variety V3 bulbs have high L values (88.15 and 87.24), and also French varieties have highest DM (39.59%) and additionally Chinese variety V3 has a highest level of TPC (32.17 mg GAE g⁻¹ FW⁻¹). Therefore, all these characteristics are preferred by garlic growers and consumers in whole world.

As a result, this study focused on influence of the different garlic varieties, which are cultivated from different regions, on some morphological and biochemical properties. Some findings in this work can be considered as an attractive by researchers, who are interested in garlic. Moreover, comparison of different varieties gives a chance to select the most valuable breeding material for future studies.

REFERENCES

- Akan S, 2016. Effect of modified atmosphere packaging and methyl jasmonate treatment on postharvest physiology of Taşköprü Garlic. Ankara University, Agriculture Faculty (published) PhD thesis,164p.
- Akan S, Tuna Gunes N, Yanmaz R, 2019. Methyl jasmonate and low temperature can help for keeping some physicochemical quality parameters in garlic (*Allium sativum* L.) cloves. Food Chemistry, 270: 546–553.
- Anonymous, 1997. Commission Regulation (EC) No 2288/97 of 18 November 1997 Laying down marketing standards for garlic. Official Journal, 315: 3–6.
- Anonymus, 2018. 400 Million Pounds of Garlic Grown in U.S. Annually. <https://aghires.com/garlic-facts/>. (access date: 20th February, 2019).
- AOAC, 1984. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. The Association of Official Analytical Chemists, Inc., Arlington, VA.
- Artik N, Poyrazoglu ES, 1994. Kastamonu sarımsağının (*Allium sativum* L.) kimyasal bileşiminin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Gıda Teknoloji Derneği Dergisi, 19(1): 3–9.
- Baghalian K, Ziai SA, Naghavi MR, Naghdi Badi H, Khalighi A, 2005. Evaluation of allicin content and botanical traits in iranian garlic (*Allium sativum* L.) Ecotypes. Scientia Horticulturae, 103: 155–166.
- Beato VM, Orgaz F, Mansilla F, Montaña A, 2011. Changes in phenolic compounds in garlic (*Allium sativum* L.) owing to the cultivar and location of growth. Plant Foods for Human Nutrition, 66: 218–223.
- Benke AP, Dukare S, Mahajan V, Singh M, 2018. Genetic divergence studies for bulbing and related traits in garlic germplasm during kharif season. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 7(1): 2920–27.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C, 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Journal of Food Science and Technology, 28: 25–30.
- Bozin B, Minica-Dukic N, Samojlik I, Giran A, Igc I, 2008. Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). Food Chemistry, 111(4): 925–929.
- Chen S, Shen X, Cheng S, Li P, Du J, Chang Y, Meng H, 2013. Evaluation of garlic cultivars for polyphenolic content and antioxidant properties. Plos One, 8(11): 1–12.

- Dronachari M, Venkatachalapathy K, Rajashekarappa K, 2010. Effect of pretreatments and packaging on shelf life of peeled garlic cloves. *Journal of Dairying Foods & Home Science*, 29(2):130-135.
- Etoh T, Simon PW, 2002. Diversity, fertility and seed production of garlic. In: Rabinowitch H.D. and Currah L. (eds) *Allium Crop Science – Recent Advances*. CABI Publishing, Wallingford, UK, 101–117p.
- FAO, 2017. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/TP>. (access date: 8th February, 2019).
- Figliuolo G, Candido V, Logozzo G, Miccoli V, Spagnoletti-Zeuli PL, 2001. Genetic evaluation of cultivated garlic germplasm (*Allium sativum* L. and *A. ampeloprasum* L.). *Euphytica*, 121: 325–334.
- Fikreyohannes G, 2005. Effects of clove weight and plant density on the bulb yield and yield components of garlic (*Allium sativum* L.) in Awabel Woreda, Eastern Gojam Zone. Alemaya University, Ethiopia, MSc. thesis, 57p.
- Foskett RL, Petersen CE, 1950. Relation of dry matter content to storage quality in some onion varieties and hybrids. *Proceeding of the American Society for Horticultural Science*, 55: 314–318.
- Gad El-hak SH, Abd El-Mageed YT, 2000. Effect of nitrogen source on growth, yield nitrate content and storage ability of two garlic cultivars. *El-Minia Journal of Agricultural Research and Development*, 20: 115–139.
- Gautam N, Kanwar HS, Mehta DK, Kansal S, Kumar S, 2018. Effect of clove weight and plant growth regulators on shelf-life of garlic (*Allium sativum* L.). *Journal of Pharmacognosy Phytochemistry*, 7(2): 1696–1700.
- Ghasemi K, Bolandnazar S, Tabatabaei SJ, Pirdashti H, Arzanlou M, Ebrahimzadeh MA, Fathi H, 2015. Antioxidant properties of garlic as affected by selenium and humic acid treatments. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 43: 173–181.
- Grégrova A, Čížková H, Bulantová I, Rajchl A, Voldřich M, 2013. Characteristics of garlic of the czech origin. *Czech Journal of Food Science*, 31(6): 581–588.
- Huang CH, Hsu FY, Wu YH, Zhong L, Tseng MY, Kuo CJ, Chiou SH, 2015. Analysis of lifespan-promoting effect of garlic extract by an integrated metabolo-proteomics approach. *The Journal Nutritional Biochemistry*, 26(8): 808–817.
- Hussein NS, El-Saeid HM, Omar EA, 1995. Development of growth and yield of some lines of chinese garlic. *Egyptian Journal of Horticulture*, 22(1): 19–23.
- Ipek M, Ipek A, Simon PW, 2008. Molecular characterization of kastamonu garlic: An economically important garlic clone in Turkey. *Scientia Horticulturae*, 115(2): 203–208.
- Islam MJ, Islam MA, Akter Tania S, Saha SR, Alam MS, Hasani MK, 2004. Performance evaluation of some garlic genotypes in Bangladesh. *Asian Journal of Plant Sciences*, 3(1): 14–16.
- Islam MJ, AK M, Hossain M, Khanam F, Majumder UK, Rahman MM, Rahman MS, 2007. Effect of mulching and fertilization on growth and yield of garlic at Dinajpur in Bangladesh. *Asian Journal of Plant Sciences*, 6(1): 98–101.
- Kavalcová P, Bystrická J, Tomáš J, Karovičová J, Kuchtová V, 2014. Evaluation and comparison of the content of total polyphenols and antioxidant activity in onion, garlic and leek. *Potravinarstvo Scientific Journal for Food Industry*, 8(1): 272–276.
- Kaushik S, Kumar M, Prakash S, Kumar V, Kumar Singh M, Singh B, Malik S, Singh K, 2016. Study of genetic diversity in garlic (*Allium Sativum* L.) by using morphological characters. *Progressive Agriculture*, 16(2): 204–210.
- Kyung KH, 2012. Antimicrobial properties of allium species. *Current Opinion in Biotechnology*, 23: 142–147.
- Lu X, Ross CF, Powers JR, Aston DE, Rasco BA, 2011. Determination of total phenolic content and antioxidant activity of garlic (*Allium sativum*) and elephant garlic (*Allium ampeloprasum*) by attenuated total reflectance-fourier transformed infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 5215–5221.

- Moustafa YMM, Latif SS, Abd El Naem GF, Fouly HMH, Ahmed SI, 2009. Performance of new imported foreign garlic genotypes grown under the Egyptian conditions. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, 87(1): 219–241.
- Nagella P, Thiruvengadam M, Ahmad A, Yoon JY, Chung IM, 2014. Composition of polyphenols and antioxidant activity of garlic bulbs collected from different locations of Korea. *Asian Journal of Chemistry*, 26(3): 897–902.
- Osman AZ, Abdgar El-Hameid AM, 1990. Evaluation of eighteen ecotypes of Egyptian garlic. *Minia Journal of Agricultural Research and Development*, 12: 1625–1640.
- Panse R, Jain PK, Avneesh G, Singh DS, 2013. Morphological variability and character association in diverse collection of garlic germplasm. *African Journal of Agricultural Research*, 8(23): 2861–2869.
- Pardo JE, Escribano J, Gómez J, Alvarruiz A, 2007. Physical-chemical and sensory quality evaluation of garlic cultivars. *Journal of Food Quality*, 30(5): 609–622.
- Petropoulos S, Fernandes Â, Barros L, Ciric A, Sokovic M, Ferreira IC, 2018. Antimicrobial and antioxidant properties of various Greek garlic genotypes. *Food Chemistry*, 245: 7–12.
- Priecina L, Karlina D, 2013. Total polyphenol, flavonoid content and antiradical activity of celery, dill, parsley, onion and garlic dried convective and microwave-vacuum dryers. 2nd International Conference on Nutrition and Food Sciences, 107–112p, Singapore.
- Queiroz YS, Ishimoto EY, Bastos DH, Sampaio GR Torres EA, 2009. Garlic (*Allium sativum* L.) and ready-to-eat garlic products: In vitro antioxidant activity. *Food Chemistry*, 115(1): 371–374.
- Rahim MA, Chowdhury MNA, Anwar HRMM, Alam MS, 2003. Effect of planting dates on the growth and yield of garlic germplasm. *Asian Journal of Plant Sciences*, 2(2): 171–174.
- Rejano L, Sánchez AH, De Castro A, Montaña A, 1997. Chemical characteristics and storage stability of pickled garlic prepared using different processes. *Journal of Food Sciences*, 62(6): 1120–1123.
- Singh Y, Chand R, 2003. Performance studies of some garlic (*Allium sativum* L.) clones. *Himachal Journal of Agriculture Research*, 29(1-2): 35–42.
- Singh RK, Dubey BK, Bhonde SR, 2012. Studies on some genotypes for yield, quality and storage in garlic. *SAARC Journal of Agriculture*, 10(2): 165–170.
- Strail P, Klejdus B, Kuban V, 2006. Determination of total content of phenolics compounds and their antioxidant activity in vegetables—evaluation of spectrophotometric methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(3): 607–616.
- Turkes N, 1978. Türkiye sarımsaklarının seleksiyon yolu ile ıslahı üzerine araştırmalar, Ankara University, Agriculture Faculty, (published) PhD thesis, 314p.
- USDA, 1997. United States Standards for Grades of Garlic. <http://www.ams.usda.gov/standards/garlic.pdf>. Accessed Date: 19/12/2018.
- UPOV, 2001. Guidelines for the conduct of tests for distinctness, uniformity and stability. Garlic (*Allium sativum* L.), Geneva.
- Yeshiwas Y, Belete N, Tegibew W, Yohannes G, Abayneh M, Kassahun Y, 2018. Collection and characterization of garlic (*Allium sativum* L.) germplasm for growth and bulb yield at Debre Markos, Ethiopia. *Journal of Horticultural and Food Chemistry*, 10(3): 17–26.
- Youssef NS, Tony HS, 2014. Influence of different planting date on the performance of new garlic genotypes grown under El-Minia governorate conditions. *Journal of Nature and Science*, 12(5): 47–54.
- Zahedi B, Kashi AK, Zamani Z, Mosahebi GH, Hassani M, 2007. Evaluation of Iranian garlic (*Allium sativum* L.) genotypes using multivariate analysis methods based on morphological characteristics. *Biotechnology Journal*, 6(3): 353–356.

Improvement of Four Wheel Steering System

Seda POSTALCIOĞLU^{1*}

ABSTRACT: The aim of this study is improving the vehicle safety and driver comfort. Four Wheel Steering (4WS) is used with Lane Keeping System (LKS) for confirmation the efficiency of the integrated controller. A two-degree-of-freedom model is used for simulation. Simulation is described for different driver models, different speeds on the vehicle with controllers. As seen from the simulation results, 4WS helps to the vehicle not to swerve but increase lateral displacement and driver workload. LKS is used to solve this problem. 4WS is supported by LKS. System is evaluated using performance indexes. Simulation results show that using the driver assistance systems together, improves vehicle safety and driver comfort.

Keywords: 4WS, vehicle safety, driver comfort

¹ Seda POSTALCIOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-3188-8116), Bolu Abant İzzet Baysal University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering Gölköy Campus, Bolu, Turkey.

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Seda POSTALCIOĞLU, e-mail: postalcioglu_s@ibu.edu.tr

INTRODUCTION

The safety of driving cars could be significantly increased by using driver assistance systems (Risack et al., 2000). There are some studies in the last year about 4WS. Bak and Jakobsen are studied about agricultural robotic platform with 4WS for weed detection (Bak and Jacobsen, 2004). Stochastic stability of 4WS is studied in the paper of Huang et al. (Huang et al., 2007). Four-wheel steering and direct yaw-moment integrated fuzzy controller is designed by Zhang and Liu to verify the effectiveness of the integrated fuzzy controller for computer simulation (Zhang and Liu, 2011). 4WS vehicles have been studied in order to improve the maneuverability of vehicle at low speed and enhance the stability at high speed (Yu et al., 2016).

To improve the lateral stability is not the only aim of this study. One of the other important thing is the driver workload. The driver could be awareness or sleepless, on this condition to make an accident is inevitable. The LKS can warn the driver for the dangerous unintentional departure from the lane and then control the vehicle steering mechanism. LKS helps the driver to keep the car within the lane. Using steering control systems

helps to improve the lateral stability (Mostavi et al., 2004). A driving simulator was used to determine changes in mental effort in response to manipulations of steering demand are studied by Dijksterhuis et al. (Dijksterhuis et al., 2011). A nested PID steering control in vision based autonomous vehicles is designed by Marino et al. and experimentally tested to perform path following (Marino et al., 2011). The aim of this study is to use 4WS and LKS together to improve the vehicle safety and driver comfort. The main contributions of this paper are:

- Effects of 4WS are examined for different driver model and different vehicle speeds,
- 4WS is supported by LKS to improve the vehicle safety and driver comfort
- Performances are evaluated and shown in graphics.

MATERIAL AND METHODS

System Structure

It is necessary to reduce degree of freedom (DOF) of vehicle dynamic model in order to control in real time (Yang et al., 1999). Thus, the simplified model is applied to vehicle dynamic model in this study. The simplified model is shown in Figure 1 (Zhang et al., 2007).

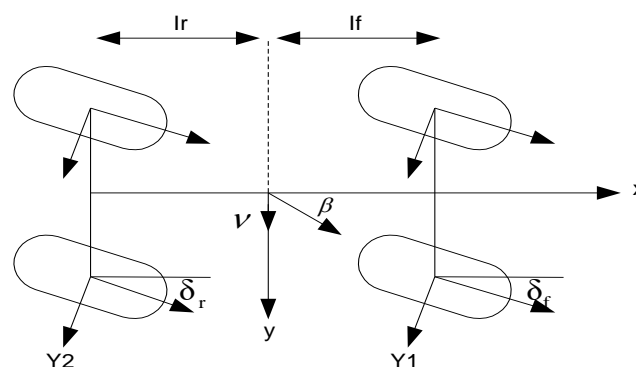


Figure 1. Vehicle dynamic model

The vehicle's state space model for the simulation is shown in Equation 1 (Pruckner and Fischer, 2000). δ_f and δ_r represent front and rear wheel steering angle, respectively. Y_1 and Y_2 represent the lateral force of front and rear wheel. v is vehicle forward velocity. l_f is the distance

from the height of center of gravity (CG) to front axle, l_r is the distance from CG to rear axle. β is the body sideslip angle. C_f is the front wheel cornering stiffness, C_r is the rear wheel cornering stiffness.

$$\begin{bmatrix} \dot{\beta} \\ \ddot{\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{C_f + C_r}{mV} & -I + \frac{I_f C_f - I_r C_r}{mV^2} \\ \frac{I_r C_r - I_f C_f}{i_z} & \frac{-I_f^2 C_f - I_r^2 C_r}{i_z V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta \\ \dot{\psi} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{C_f}{mV} & \frac{C_r}{mV} \\ \frac{I_f C_f}{i_z} & -\frac{I_r C_r}{i_z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_f \\ \delta_r \end{bmatrix} \quad (1)$$

It is difficult to find an universal driver model due to the variations in the psychological aspect of human being. Driver's behavior can be modeled

$$G(s) = h \frac{e^{-t_d s}}{1 + t_m s} \quad (2)$$

Where h is the proportional gain, t_d represents the driver's reaction time, and t_m is the neuromotor time constant. Two types of driver are taken into the consideration: young and old drivers. The number of older drivers in the industrialized world is rising steadily. This leads to increasing concern about traffic safety as ageing is commonly associated with psycho physiological changes which can decrease driving ability (Fofanova and Vollrath, 2011). This statement points the importance of the driver assist systems. DM-1 and DM-2 are young and old driver models, respectively. Different driver models are used for the lane keeping system by Özgen (Özgen 2010).

Design of Four Wheel Steering System

The large proportion of accidents related to lateral control indicates the relevance of research into factors associated with inadequate steering behavior (Dijksterhuis et al., 2011). 4WS controllers are such that in high speed, steering angle of rear and front wheels are in the same direction to improve stability of vehicle and satisfy passenger relaxation (Zhang et al., 2007). But in low speed, the steering angle of front and

as seen in Equation 2 (Feng,2000; Leelavansuk et al., 2003; Özgen, 2012).

rear wheels are chosen in the opposite direction to improve maneuverability of vehicle (Zhang et al., 2007). The safety is important for the vehicle design.

The objective of the control system is to regulate the lateral deviation at the center of gravity and yaw deviation of the vehicle to be zero. In order to improve handling and stability of the vehicle, the side slip angle and the yaw rate of the vehicle are controlled to trace their desired values. The structure of the controller which makes the vehicle follow the reference model response as shown in Figure 2. The model matching controller which is used in this study including the reference model enables the output variables to follow the reference model. The basic concept of the model matching control is shown in Fig.2 (Kwon et al., 2005).

In this paper the reference model is assumed as the following response model. The following response model is derived by 4WS in which the rear wheel is actively steered on the basis of zero side slip in the vehicle body. The reference model can be described as shown in Equations (3),(4),(5): (Nagai et al., 2002).

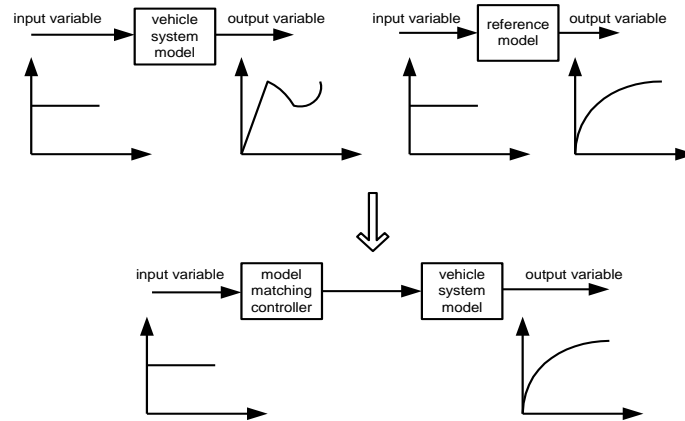


Figure 2. The structure of the model matching controller

$$X_d = \begin{bmatrix} \beta_d \\ \dot{\psi}_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{k_{\dot{\psi}d}}{1 + \tau_{\dot{\psi}d}s} \end{bmatrix} \delta_f \quad (3)$$

$$k_{\dot{\psi}d} = \frac{V}{L_f + mL_f L_r V^2 / 2C_f L_f (L_f + L_r)} \quad (4)$$

$$\tau_{\dot{\psi}d} = \frac{I_z V}{2C_f L_f (L_f + L_r) + mL_r V^2} \quad (5)$$

$\dot{\Psi}$ is the yaw rate, m is the vehicle mass. The performances of the controllers are evaluated using four performance indexes as Lane Keeping Performance (LKP), Yaw Rate Performance (YRP), Sideslip Angle Performance (SAP), Driver Workload Performance (DWP). The performance equations are given in the papers (Leelavansuk et al.,2003;Özgen 2010;Özgen 2010).

RESULTS AND DISCUSSION

In this section different conditions are taken into consideration. The aim is to improve the comfort of the vehicle and to reduce the driver workload. 4WS improves the yaw rate and sideslip angle performances but lateral displacement and driver workload performances

are not fine enough in the simulations. To make lateral displacement and driver workload performances better 4WS control structure is supported by LKS. Figure 3 shows the structure of the designed system.

Lane Keeping System (LKS) helps the driver to keep the lane by producing impulses through the steering wheel. LKS helps reducing required driver workload from the driver and improving lane keeping efficiency. LKS calculates an optimal steering wheel angle. Below simulation case studies are done using driver-vehicle closed loop. Classic vehicle which doesn't have any control algorithms is compared with 4WS and improved of 4WS.

Case 1: Figure 4 represents the results of 4WS for DM-1. Vehicle speed is 50m/sec. If vehicle does

not have 4WS, sideslip angle and yaw rate increases negatively. When 4WS is applied to the system, sideslip angle and yaw rate are better but lateral displacement increases which is not preferred for safe driving. Figure 5 shows the results of 4WS which includes LKS. When LKS is included to the 4WS control structure, lateral displacement gets better. If the vehicle has 4WS,

sideslip angle performance (SAP), yaw rate performance (YRP) increase, lane keeping system performance (LKS) and driver workload performance (DWP) decrease. Performance results are given in Figure 6. Figure 6 shows that when LKS is included to the 4WS; SAP YRP, LKP and DWP are better than a classic vehicle.

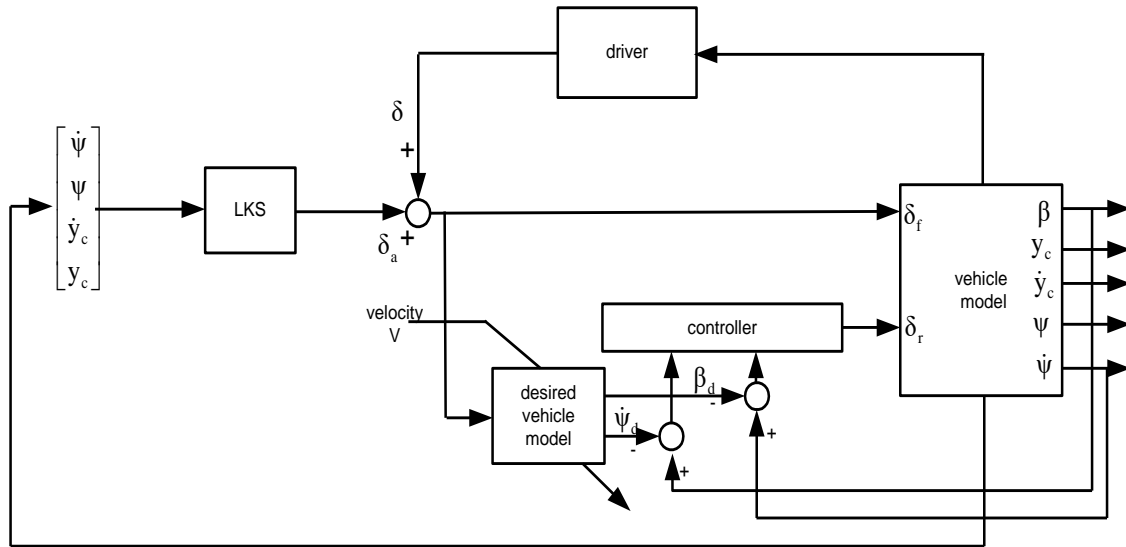


Figure 3. Structure of the designed system

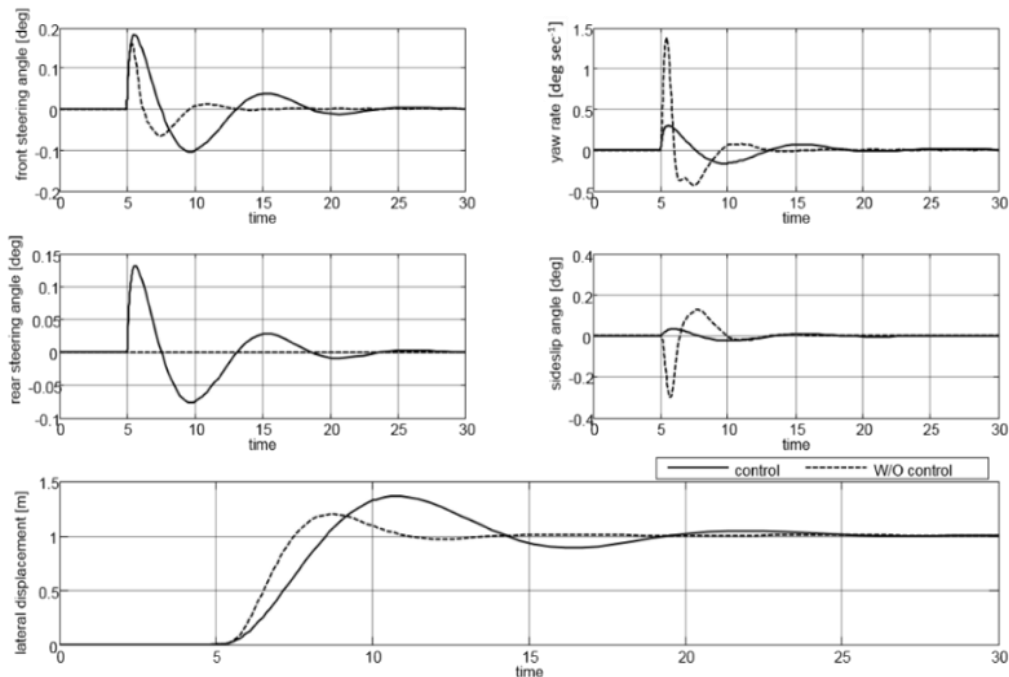


Figure 4. Results of 4WS and classic vehicle for DM-1

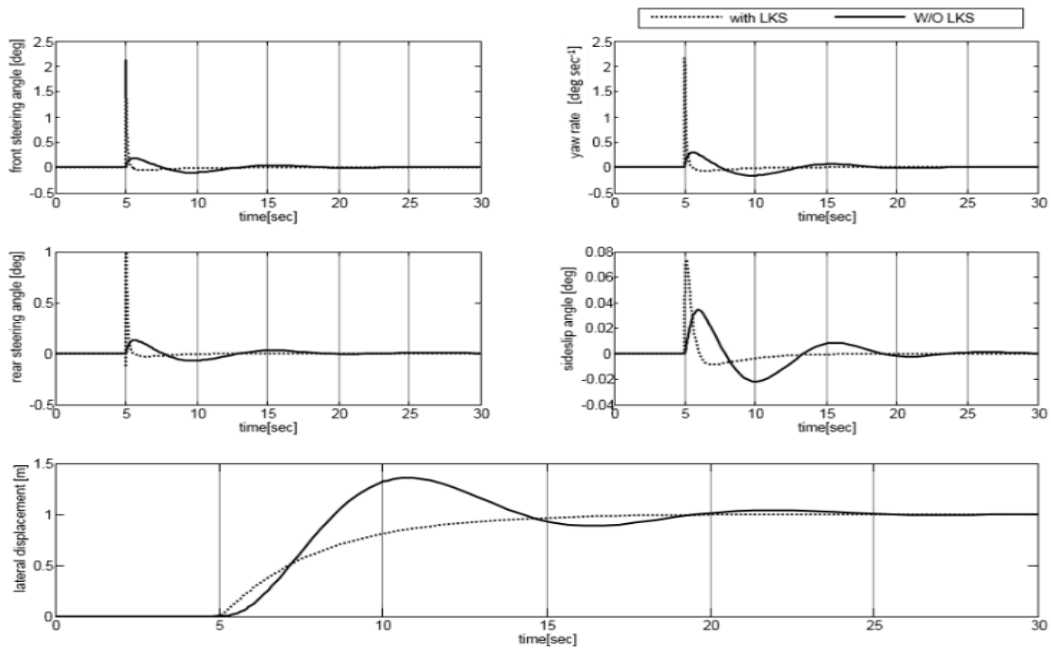


Figure 5. Results of 4WS and 4WS with LKS for DM-1

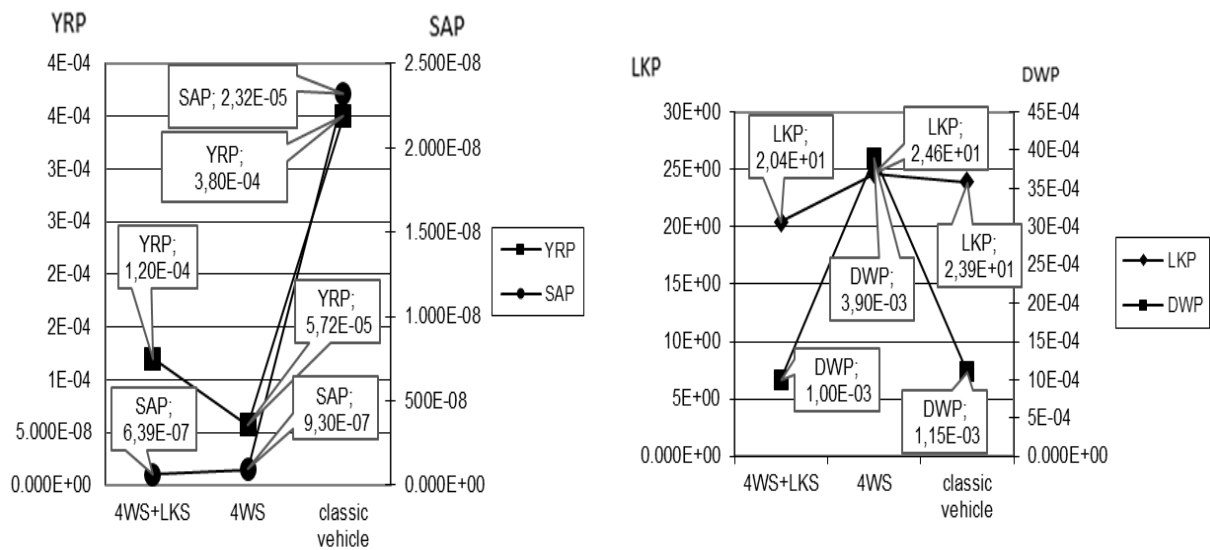


Figure 6 . Performance results for case-1

Case 2: 4WS is examined for DM-2. Vehicle speed is 50m/s. Figure 7 shows the results of Case 2. When the vehicle does not have any controller as shown with line in Figure 7, yaw rate and sideslip angle are affected negatively. The results are given in Figure 8 for the 4WS control structure which is supported by LKS. Line shows the result of the vehicle which has only 4WS control structure, dotted line shows the effects of the 4WS which is supported by LKS.

When 4WS control structure is supported by LKS performance results are better than the vehicle which only has 4WS. When 4WS control structure compares with the classic vehicle, SAP and YRP are better on the other hand LKP and DWP are not. When 4WS control structure supported by LKS, LKP and DWP are better than which has only 4WS. Performance results are given in Figure 9.

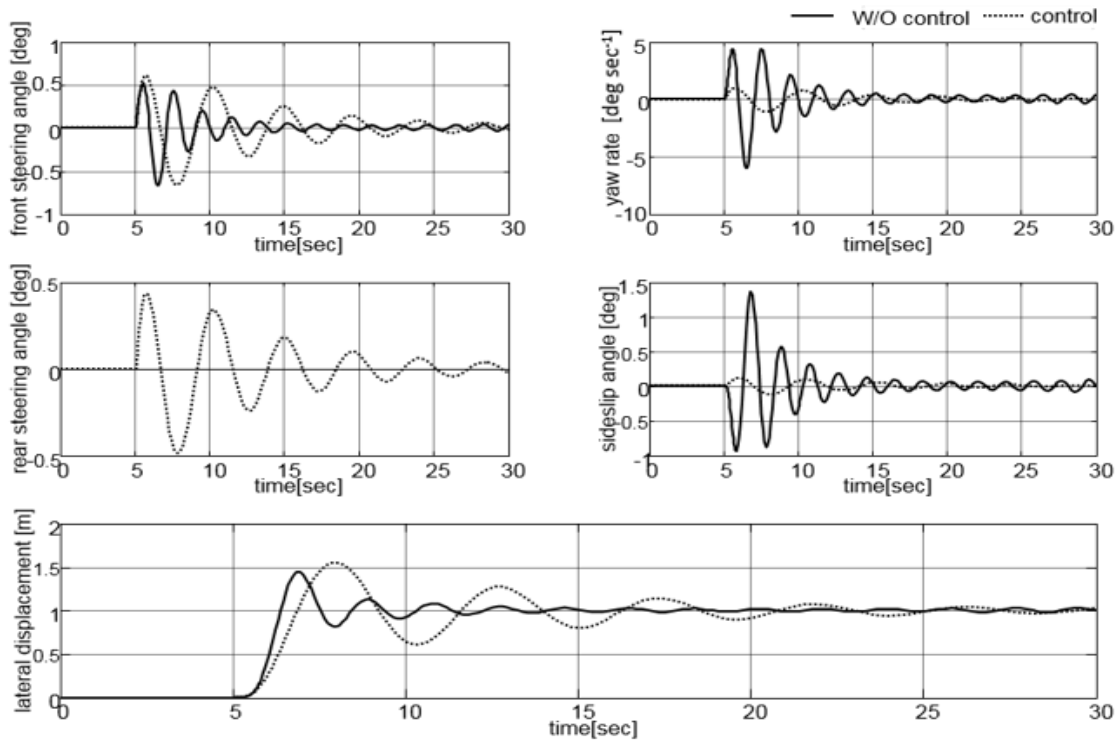


Figure 7. Results of 4WS and classic vehicle for DM-2

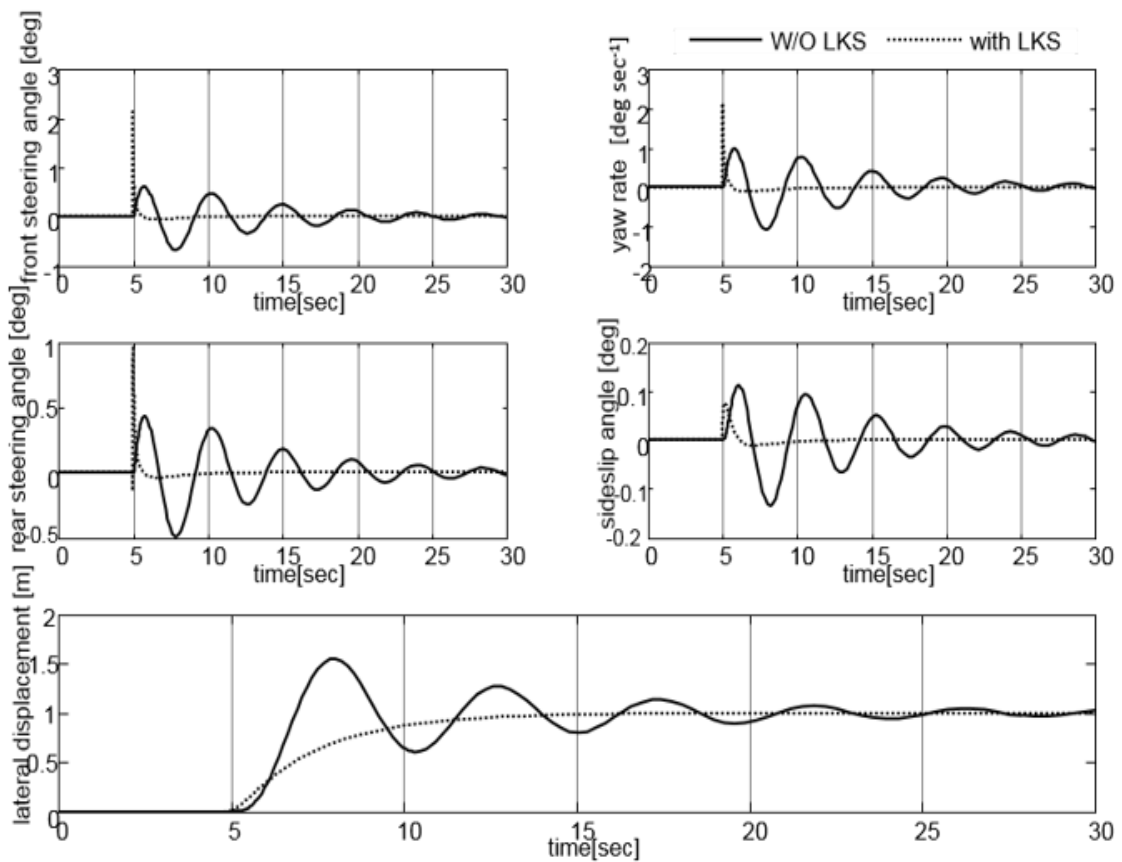


Figure 8. Results of 4WS and 4WS with LKS for DM-2

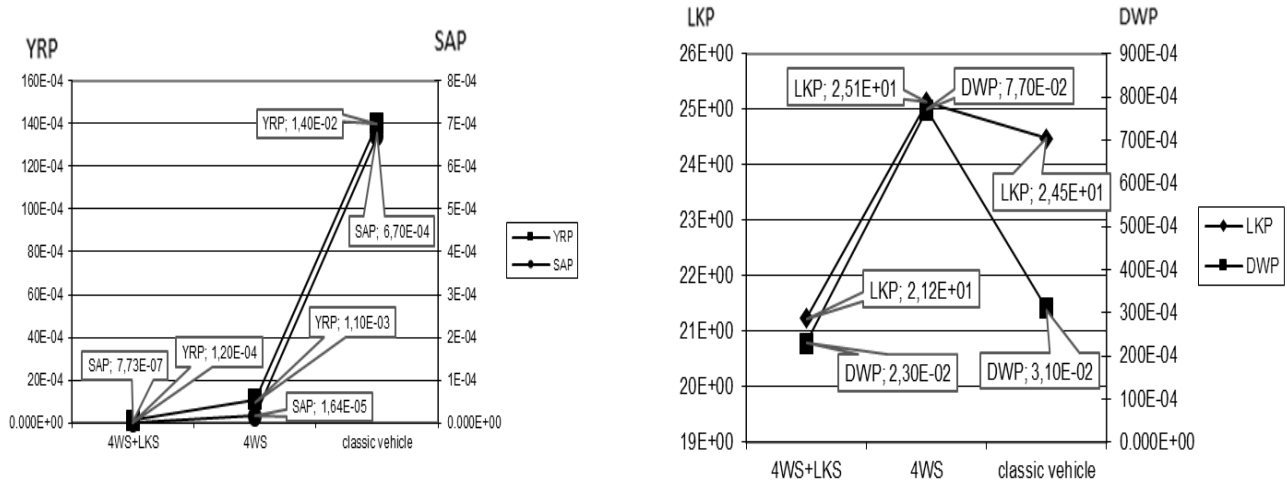


Figure 9. Performance results for case 2

Case 3: 4WS control structure effects are examined for DM-1. The vehicle speed is 35 m/sec. The result is given in Figure 10. It is clear that lateral displacement is affected badly but yaw rate and sideslip angle results are enhanced by 4WS which is shown as line in Figure 10. Dotted line shows the response of the classic vehicle for Figure 10. Figure 11 shows the response of the vehicle which has only 4WS control structure and 4WS control structure supported by LKS. Line

shows the result of the vehicle which has only 4WS control structure, dotted line shows the effects of the 4WS which is supported by LKS. When 4WS control structure supported by LKS lateral displacement and the oscillations of yaw rate and sideslip angle decrease. Figure 12 shows the performance results. 4WS with LKS performance results are better than classic vehicle performance results.

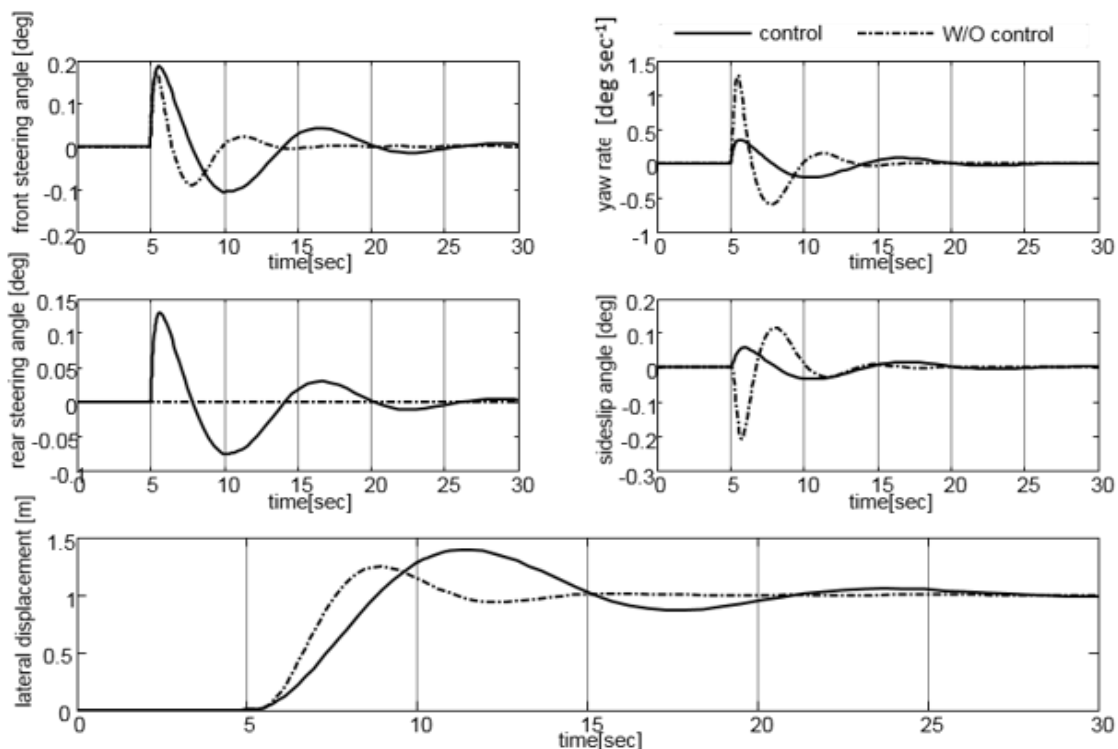


Figure 10. Results of 4WS and classic vehicle for DM-1

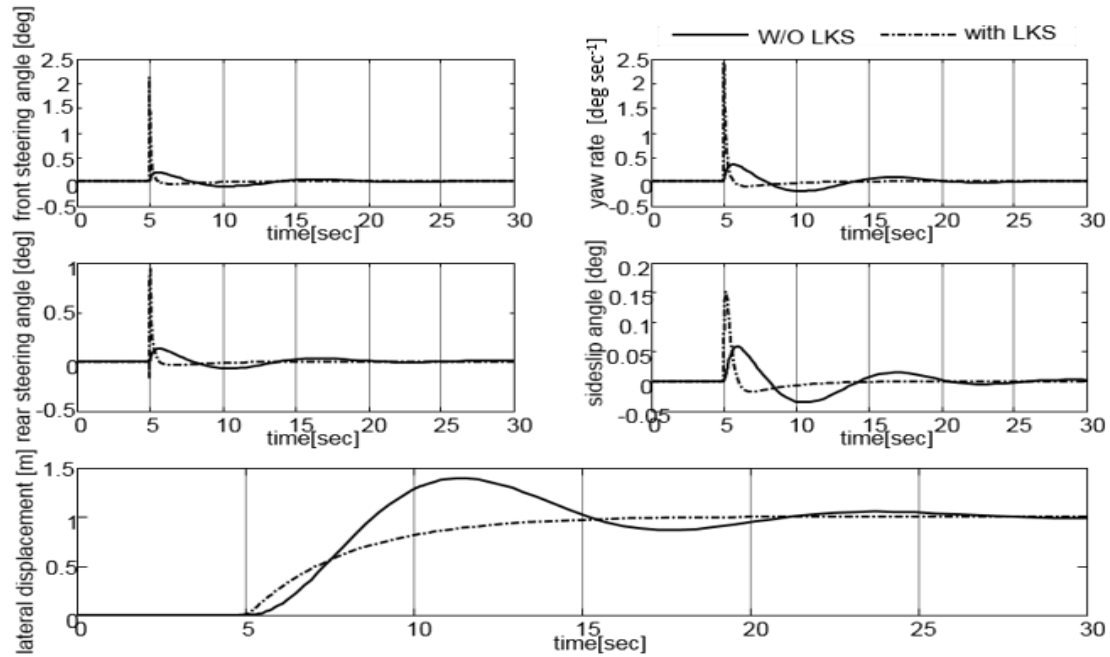


Figure 11. Results of 4WS and 4WS with LKS for DM-1

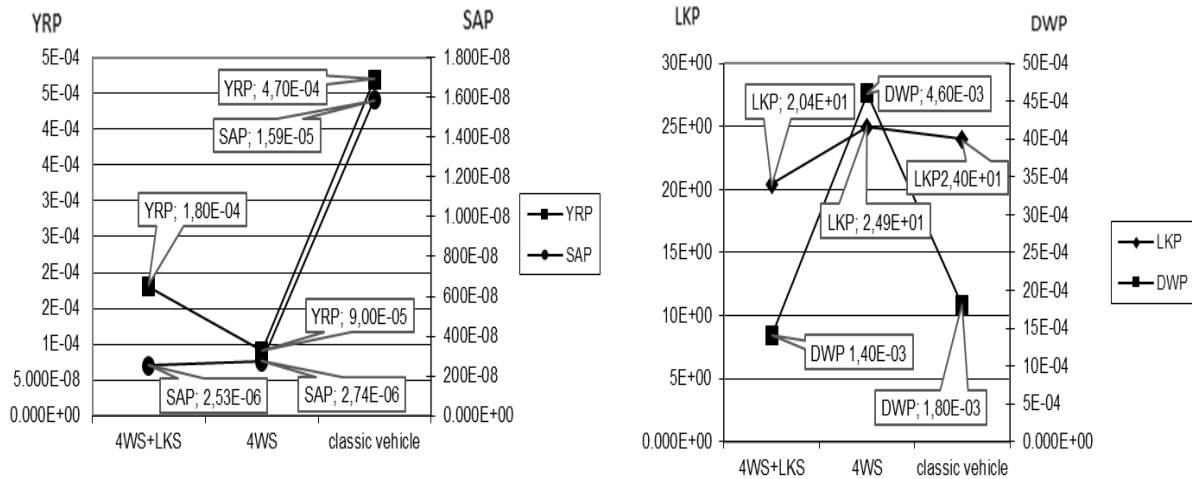


Figure 12. Performance results for case-3

Case 4:4WS response with the velocity 35 m/sec for DM-2 is given in Figure13. Sideslip angle and yaw rate responses are not good for the classic vehicle as shown with the dotted line. It is not preferred for safety of the driver. 4WS structure enhances comfort of the driver but to get better results LKS is added to the 4WS control structure. In Figure14, line shows the results of the vehicle which has only 4WS, dotted line shows the vehicle response with 4WS which is supported by LKS. Yaw rate and sideslip angle have an oscillation and lateral displacement

increases with only 4WS control structure. When the 4WS control structure supported by LKS, oscillation disappears. Figure15 gives the performance results for the controllers. Firstly, 4WS is compared with the classic vehicle. Secondly, 4WS control structure is compared with the vehicle which has 4WS supported by LKS. It is clear from Figure 15, when 4WS control structure is supported by LKS performances are better. SAP,YRP,LKP,DWP results are seen in Figure 15.

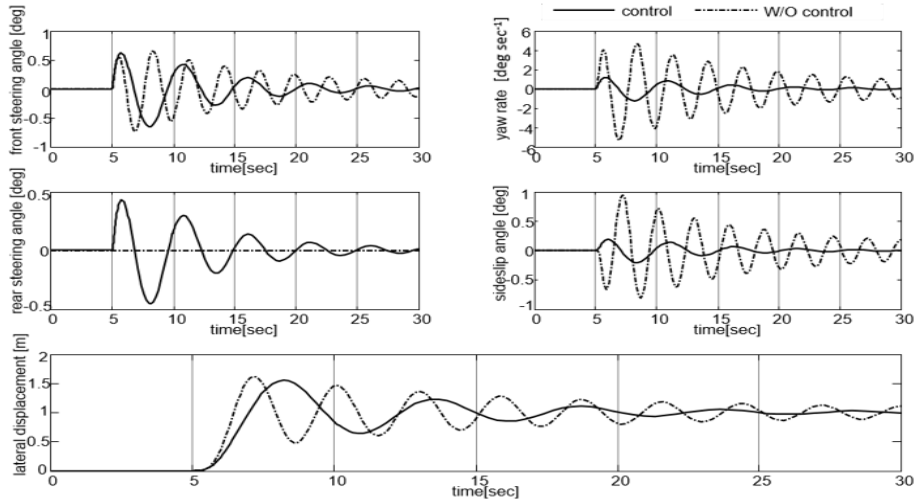


Figure 13. Results of 4WS and classic vehicle for DM-2

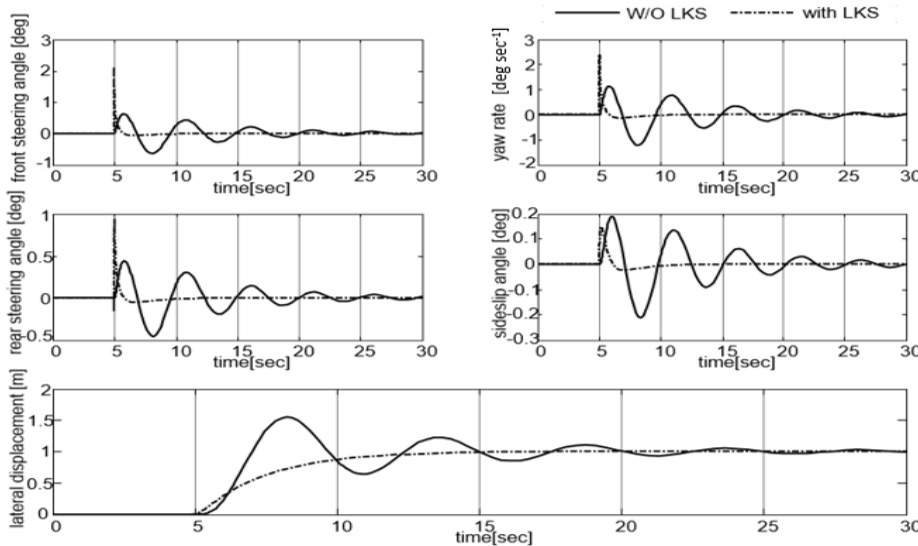


Figure 14. Results of 4WS and 4WS with LKS for DM-2

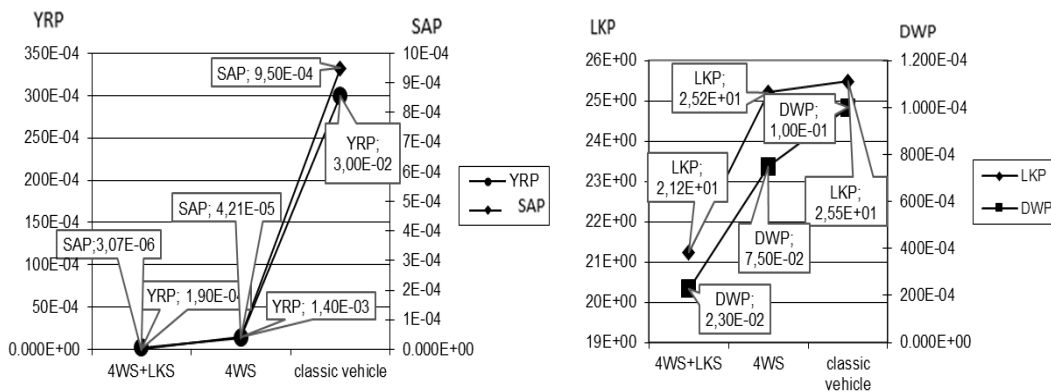


Figure 15. Performance results for case 4

CONCLUSION

In this paper, the vehicle responses are examined for the classic vehicle, the vehicle which has only 4WS and the vehicle which has

4WS with LKS. Linear vehicle model is used. Simulations are done on the vehicle model. The effectiveness of the controllers are shown with the results. The relative lateral distance and the

relative yaw angle may not be zero using only front wheel steering. This problem is overcome using 4WS which is used front and rear wheel steering. As seen from the simulation results 4WS helps to the vehicle for yaw rate and sideslip angle performances but lateral displacement and driver workload increase. 4WS is supported by LKS to solve this problem. The major conclusion to be drawn from the study in this paper is: by integration LKS to 4WS, the lateral and yaw dynamics, driver workload can be effectively controlled to have desirable characteristics.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by Bolu Abant İzzet Baysal University as a Scientific Research Project with a project no.2010.09.05.356.

REFERENCES

- Bak T, Jakobsen H, 2004. Agricultural Robotic Platform with Four Wheel Steering for Weed Detection. *Biosystems Engineering* 87 (2):125-136.
- Dijksterhuis C, Brookhuis K A, Waard D D, 2011. Effects of Steering Demand on Lane Keeping Behaviour, Self-Reports, and Physiology. *A Simulator Study. Accident Analysis and Prevention* 43:1074–1081.
- Feng K T, 2000. Vehicle Lateral Control for Driver Assistance and Automated Driving. California University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Mechanical Engineering. Phd thesis.
- Fofanova J, Vollrath M, 2011. Distraction while Driving: The Case of Older Drivers. *Transportation Research Part F* 14: 638–648.
- Huang D W, Wang H L, Zhu Z Z, Zhang F, 2007. Stochastic Stability of Four-Wheel-Steering System. *Chaos solitons and fractals* 33: 823-828.
- Kwon S J, Fujioka T, Cho KY, Suh M W, 2005. Model Matching Control Applied to Longitudinal and Lateral Automated Driving. *Proc. IMechE. Part D: J. Automobile Engineering*, Vol. 219: 583-598.
- Leelavansuk P, Yoshida H, Nagai M, 2003. Cooperative Steering Characteristics of Driver and Lane Keeping Assistance System. *International Journal of ITS Research*, Vol 1 , No 1 : 17-24.
- Marino R, Scalzi S, Netto M, 2011. Nested PID Steering Control for Lane Keeping in Autonomous Vehicles. *Control engineering Practice* 19 : 1459-1467.
- Mostavi M R, Shariatpanahi M, Kazemi R, 2004. A Novel Optimal Four Wheel Steering Control. *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, 8-10 December 2004, Tunisia, pp:1596-1601.
- Nagai M, Shino M, Gao F, 2002, Study on integrated control of active front steer angle and direct yaw moment, *JSAE Review* 23 : 309–315
- Özgen P S, 2012. Modeling and Simulation of Active Front Steering System. *Scientific Research and Essays*, 7(41) : 3479-3486.
- Özgen P S, 2010. Taşıt için Sapma Denetim Sistem Tasarımı ve Benzetimi. 5th Automotive technologies congress, June 07-08, 2010, Bursa, Turkey.
- Özgen P S, 2010. Heading Control System for a Multi-body Vehicle with a Virtual Test Driver. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, vol. 10, no. 3 : 11-16.
- Pruckner A, Fischer S, 2000. Vehicle Dynamics Control for a 4 Wheel Steering Prototype Car. http://www.mscsoftware.com/support/library/conf/dams/euro/2000/aachen_4wheel_steering.pdf (Date of access: 20 November 2017)
- Risack R, Mohler N, Enkelmann W, 2000. A Video-based Lane Keeping Assistant. *Proceedings of the IEEE Intelligent Vehicles Symposium*, 5-5 October 2000, Dearborn (MI), USA, pp: 356-361.
- Yang S Y, Park S T, Jeong J H, Park B R, 1999. Development of Intelligent Automated Driving Control System (Lateral Control). *Proceedings Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. KORUS'99*, 22-25 June 1999, Russia, pp: 334-337.
- Yu S, Wang J, Wang Y, Chen H, (2016) Disturbance Observer Based Control for Four Wheel Steering Vehicles with Model Reference, *IEEE/CAA JOURNAL OF AUTOMATICA SINICA*, pp.1-7, DOI: 10.1109/JAS.2016.7510220.
- Zhang J, Zhang Y, Chen L, Yang J, 2007. A Fuzzy Control Strategy and Optimization for Four Wheel Steering System, *IEEE International Conference on Vehicular Electronics and Safety*, 13-15 December 2007, China, pp:1-6.
- Zhang B, Liu C, 2011. Modeling and Simulating Research of Integrated Fuzzy Control for Automobile Steering Stability, *Energy Procedia* 11: 1299 – 1304.

Iğdır İli Buğday Ekim Alanlarında Segetal Floranın Belirlenmesi ve Bazı Yabancı Otların Gelişme Biyolojilerinin İncelenmesi

Muhabbet ÜÇRAK¹, Ramazan GÜRBÜZ^{1*}, İrfan ÇORUH²

ÖZET: Bu çalışma Iğdır ili buğday ekim alanlarındaki yabancı ot türlerini, yoğunluklarını, rastlanma sıklıklarının, kaplama alanlarını belirlemek ve önemli bazı yabancı otların gelişme biyolojilerini incelemek amacı ile 2017-2018 üretim döneminde yürütülmüştür. Bu amaçla Mayıs-Haziran aylarında Iğdır Merkez, Aralık, Karakoyunlu ve Tuzluca ilçelerinde buğday ekim alanları göz önünde bulundurularak sürveyler gerçekleştirilmiştir. Sürveylerde dört adet 1m²'lik çerçeveler tesadüfi olarak tarlanın içine atılmış çerçeve içerisine denk gelen yabancı ot türlerinin rastlama sıklıkları (%), yoğunlukları (adet/m²) ve kaplama alanları (%) belirlenmiştir. Sahip oldukları yabancı ot tür sayılarına göre en geniş üç familya sırasıyla Asteraceae (18), Brassicaceae ve Poaceae (13) olmuştur. Rastlama sıklığı en fazla çıkan 10 adet dar ve geniş yapraklı yabancı ot türlerinin gelişme biyolojileri BBCH skalası doğrultusunda incelenen yabancı ot türleri; *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium album* L., *Myagrum perfoliatum* L., *Avena fatua* L., *Secale cereale* L., *Polygonum aviculare* L. olmuşlardır.

Anahtar kelimeler: Buğday, Yabancı ot, Rastlama sıklığı, Sürvey, BBCH skalası.

Determination of Segetal Flora in Wheat Fields in Iğdır Province and Investigation of Growth Biology of Some Weeds Species

ABSTRACT: This study was carried out in 2017-2018 with the purpose of determining the weed species, density (plant m²) and frequency of the weeds in wheat fields of Iğdır province and its districts central, Aralık, Karakoyunlu and Tuzluca during May and June. One square meter quadrats were placed randomly four times in each field and, weed species inside the quadrants were counted and their percentage coverage areas were determined. According to the survey results, the top three largest families were found to be Asteraceae (18), Brassicaceae, and Poaceae (13). Investigated weed species were *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium album* L., *Myagrum perfoliatum* L. *Avena fatua* L. *Secale cereale* L., *Polygonum aviculare* L. for development of biology according to BBCH scale.

Key words: Wheat, Weed, Frequency, Survey, BBCH scale.

¹ Muhabbet ÜÇRAK (Orcid ID: 0000-0002-5301-8699), ¹ Ramazan Gürbüz (Orcid ID: 0000-0003-3558-9823), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Iğdır, Türkiye

² İrfan ÇORUH (Orcid ID: 0000-0002-6569-6163), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ramazan GÜRBÜZ, e- mail: r_grbz@yahoo.com

Bu çalışma Muhabbet ÜÇRAK'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Makale 9-12 Mayıs 2018 tarihinde Van'da düzenlenen Interantional Agricultural Science Congress'te poster olarak ve bir kısmı da 6-7 Kasım 2018 tarihinde Iğdır ilinde düzenlenen I. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi'nde sözlü sunum olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Tahıllar, insanlığın yerleşik hayata geçip geleneksel tarıma başladığından beri en çok üretilen ve tüketilen tarımsal ürün gruplarından. Önemli tahıllardan biri olan buğdayın öğütülmesi sonucu elde edilen undan yapılan ekme, insanların önemli besin kaynağı olmuştur. Buğdayın protein ve karbonhidrat açısından diğer gıdalara göre kolay ve ucuz temin edilebilir olması stratejik bir ürün olmasını sağlamıştır (Duru ve ark., 2018).

Buğday (*Triticum aestivum* L.) gerek bölgemizde gerekse ülkemizde yabancı ot mücadelesi yapılması gerekli olan kültür bitkilerinin başında gelmektedir. Buğdayla yabancı otların rekabeti, toprak yüzüne çıktıktan hemen sonra başlamakta, mücadele geciktikçe ürün kaybı da artmaktadır. Buğday bitkisine göre erken çimlenen ve daha hızlı gelişme gösteren yabancı otların zararı tarladaki yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Yoğunluğun çok yüksek olduğu tarlalarda ürünün tamamen yok olmasına ve hasadın güçleşmesine neden olurlar. Yabancı ot tohumları ürün içine karışarak ürünün fiyatını düşürürler. Yabancı otlar birçok hastalık etmeni ve zararlı böcekler için barınma, üreme ve beslenme yeri oluşturarak da dolaylı zarara neden olmaktadır (Anonim, 2018). Yabancı ot rekabeti, buğday verimindeki önemli sınırlayıcı faktörlerden biridir. Yabancı ot mücadelesinde uygulanacak yöntemin belirlenmesinde en önemli kriter bitkinin tanınması ve hangi gelişme döneminde olduğunun bilinmesidir. Yabancı otların gelişme biyolojileri BBCH (Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt and Chemical Industry) skalası doğrultusunda incelenmektedir. Genişletilmiş BBCH skalası, tüm tek ve çift çenekli bitkilerin fenolojik açıdan benzer gelişme aşamalarının tekdüze bir şekilde kodlanması için geliştirilmiş bir sistemdir (Zadoks ve ark., 1974). BBCH skalası bitkilerin fenolojik gelişme aşamalarını tanımlayan 10 ana gelişme aşaması ile 10'a kadarda ikincil

gelişme aşaması olan iki veya üç basamaklı kodlu bir sistemdir. Burada her kod farklı bir gelişme dönemine karşılık gelmektedir. BBCH skalasına göre yaşam döngüsü tohumların çimlenmesiyle (çok yıllık bitkilerde ise filizlenme) ile başlamakta, bunu kotiledon yaprakların çıkışı, yaprak gelişimi, bitki büyümesi izlemekte, çiçeklenme ve hasat işlemiyle son bulmaktadır. Gereksiz ve yanlış herbisit kullanımından kaçınmak için yabancı otların gelişme biyolojilerinin bilinmesinde fayda bulunmaktadır. Ayrıca buğdayda yaygın olarak görülen yabancı otlar ve bu yabancı otların gelişme biyolojilerinin saptanması yabancı ot mücadele programlarının oluşturulmasında oldukça faydalı olabilmektedir. Bu çalışma İğdır ili buğday ekim alanlarında sorun teşkil eden yabancı ot türlerini, yoğunluklarını, rastlanma sıklıklarını, kaplama alanlarını belirlemek ve yapılan survey çalışması sonucunda rastlama sıklığı en fazla çıkan; *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium album* L., *Myagrum perfoliatum* L., *Avena fatua* L., *Secale cereale* L., *Polygonum aviculare* L. türlerinin İğdır ili iklim koşullarında gelişme biyolojilerini incelemek amacıyla 2017-2018 üretim döneminde yürütülmüştür.

MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmanın birinci yılında İğdır ili buğday ekim alanlarında Mayıs-Haziran aylarında İğdır Merkez"41", Aralık"6", Karakoyunlu"6" ve Tuzluca"47" ilçelerinde 2016 yılı buğday ekim alanları göz önünde bulundurularak oransal olarak surveyler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.).

İğdır Merkez alınıp ilçelere doğru gidilerek her 5 km' de bir rastlantısal olarak durulmuş ve en yakın buğday tarlasına girilmiştir. Girilen tarlalarda kenar tesirinden kurtulmak amacıyla çerçeve atımına 15-20 m içerden başlanılmış olup mevcut tarlanın özelliklerini taşıyan 1da'lık alan dikkate alınmıştır. Belirlenen bu alanda rastlantısal olarak

dört defa 1 m⁻²'lik ahşap çerçeve atılarak çerçeve içerisine denk gelen yabancı otların türleri, yoğunlukları (adet m⁻²), rastlama sıklıkları ve kaplama alanları belirlenmiştir. Geniş yapraklı yabancı ot türleri tüm bitki olarak dar yapraklı yabancı ot türlerinin ise sapları sayılarak değerlendirmeye tabi tutulmuş olup sürvey listesine eklenmiştir. Arazide teşhis edilemeyen yabancı ot türlerinin örnekleri alınıp numaralandırılmış İğdir Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma laboratuvarına getirilmiş ve bu yabancı otların teşhisinde Flora of Turkey (Davis, 1965-1988) kullanılmış olup, Muş Alparslan Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Murat Aydın Şanda'dan yardım alınmıştır. Türlerin teşhislerinden sonra, yabancı otların yüzde rastlama sıklığı (R.S) (Odum, 1983; Uygur, 1985)'e göre hesaplanmıştır. Rastlama sıklığı; bir yabancı ot türünün sürvey yapılan bölgeler içerisinde yüzde kaçında karşılaştığını gösteren değerdir. Bu

değerlerin hesaplanması aşağıdaki formül ile yapılmıştır.

$$R.S (\%) = 100 \times n / m$$

n = Bir türün bulunduğu tarla sayısı

m = Ölçüm yapılan toplam tarla sayısı

Yabancı ot türlerinin genel (G.K.A.) ve özel (Ö.K.A.) kaplama alanları ise yine Odum (1983)'a ait aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Yoğunluklar bitki m⁻² kaplama alanları ise yüzde olarak değerlendirilmiştir.

$$G.K.A. (\%) : K.A. / m$$

$$Ö.K.A. (\%) : T.K.A. / m$$

KA. : Deneme alanındaki tüm yabancı ot türlerinin yüzde olarak kapladığı alan

T.K.A. : Deneme alanındaki her bir yabancı ot türünün yüzde olarak kapladığı alan

m : Toplam gözlem sayısı

Çizelge 1. İğdir ili 2016 yılı buğday ekim alanları (da) ve Sürvey yapılan tarla sayıları*

İLÇELER	Ekilen Alan (da)	Sürvey yapılan tarla sayısı
Merkez	78008	41
Aralık	11495	6
Karakoyunlu	10441	6
Tuzluca	89536	47
TOPLAM	189480	100

* Tuik, 2017

Yabancı otların yoğunluklarının belirlenmesinde aritmetik ortalama esas alınarak değerlendirme yapılmıştır. Bunun için, her bir yabancı ot türü için yapılan sayımlar sonucu elde edilen değer, sayım yapılan toplam alana bölünerek yabancı ot yoğunluğu (bitki m²) hesaplanmıştır.

Birinci yılın sonunda Haziran ve Temmuz aylarında buğday ekim alanlarında gerçekleştirilmiş olan sürveyler doğrultusunda rastlama sıklığı en fazla çıkan *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium*

album L., *Myagrum perfoliatum* L., *Avena fatua* L., *Secale cereale* L., *Polygonum aviculare* L. türlerinin tohumları İğdir ili buğday ekim alanlarından toplanılmış olup ekim zamanına kadar +4 derecede buzdolabında bekletilmiştir. Buzdolabında bekletilen tohumlar 2018 yılı şubat ayınının 18'inde 5 litrelik saksılara eşit oranda kum: ahır gübresi: toprak karışımından oluşturulan materyal ile doldurulmuştur. Her 10 saksıya aynı yabancı ot türüne ait 10 adet tohum ekilmiştir. Saksılara ekilen tohumlardan çıkış yapan bitkiler birbirleriyle rekabet edecek büyüklüğe geldiği düşünülen

dönemde (3-4 yapraklı ve 10 cm boy) her saksıda bir bitki kalacak şekilde teklemeye yapılmıştır. Tohumlar saksılara ekildikten sonra çift çenekli yabancı ot türleri için kotiledon yaprakların çıkışı, tek çenekliler içinde koleoptilden ilk gerçek yaprakların çıkışı esas alınarak hasada kadar her 7 günde bir bitkilerin boyları en uzun dala göre

ölçülmüş olup, hangi gelişme döneminde oldukları BBCH skalasına (Çizelge 2) göre belirlenmiştir. Bu çalışmada belirtilen yabancı otların gelişme aşamalarını tanımlamak için iki basamaklı kodlu sistemden faydalanılmıştır. Skalada her kod farklı bir gelişme dönemine karşılık gelmektedir.

Çizelge 2. BBCH skalası ve fenolojik gelişme dönemlerine ilişkin bilgiler

Fenolojik Gelişme Dönemleri ve BBCH-Yabancı Otların Teşhis Anahtarları		
Kod	Bitki Türü	Açıklama
Gelişme Dönemi 0: Tohum çimlenmesi		
00		Kuru Tohum
	V	Çoğalma materyallarının dormansi dönemleri(yumru, rizom, soğan, stolon)
	P	Kış dormansisi veya dormansi dönemi
01		Tohumun su almaya başlaması
	P, V	Tomurcukların/gözlerin şişmeye başlaması
03		Tohumun su alması tamamlandı
	P, V	Tomurcuklardaki şişmenin sonlanması
05		Radikulanın (kök) tohumdan çıkışı
	V	Çoğalma materyallarının kökleri oluşması
06		Radikulanın uzaması, kılcal köklerin veya lateral köklerin oluşması
07	G	Karyopsisten koleoptilin çıkışı
	D, M	Kotiledonlu hipokotiller veya sürgünlerin tohum kabuğundan çıkışı
	P, V	Filizlenmenin başlangıcı veya gözlerin patlaması
08	D	Kotiledonlu hipokotiller veya sürgünlerin toprak yüzeyine çıkışı
	V	Toprak üzerine çıkan filizlerin büyümesi
09	G	Çıkış: Koleoptilin toprak yüzeyine çıkışı
	D, M	Çıkış: Koleoptilin toprak yüzeyine çıkışı (hypogeal çimlenenler hariç);
	V	Çıkış: Filizler/Yaprakların toprak yüzeyine çıkışı
	p	Tomurcuklar yeşil renkte görünüyor

Çizelge 2.'in devamı

Fenolojik Gelişme Dönemleri ve BBCH-Yabancı Otların Teşhis Anahtarları		
Kod	Bitki türü	Açıklama
Gelişme Dönemi 1: Yaprak Gelişimi (ana sürgün/filiz)		
10	G, M	Koleoptilden ilk gerçek yaprakların çıkışı
	D	Kotiledonlar tamamen açık
	P	İlk Yaprak ayrılmış
11		İlk gerçek yaprak, yaprak çiftleri yada helezoni yapraklar açılmış
	P	İlk Yapraklar açılmış
12		2 gerçek yaprak, yaprak çiftleri yada helezoni yapraklar açılmış
13		3 gerçek yaprak, yaprak çiftleri yada helezoni yapraklar açılmış
1 .		Dönem devam ediyor...
19		9 gerçek yaprak, yaprak çiftleri yada helezoni yapraklar açılmış
Gelişme Dönemi 2: Yan köklerin/kardeşlenmenin oluşumu		
21		İlk yan sürgün görüldü
	G	İlk kardeşlenme görüldü
22		2 yan sürgün görüldü
	G	2 kardeşlenme görüldü
23		3 yan sürgün görüldü
	G	3 kardeşlenme görüldü
2 .		Dönem devam ediyor...
29		9 yada daha fazla yan sürgün görüldü
	G	3yada daha fazla kardeşlenme görüldü
Gelişme Dönemi 3: Sapın Uzaması /sürgün gelişimi (ana sürgün)		
30		Sapın uzamaya başlaması
	G	Sürgünlerin uzamaya başlaması
31		1 uzamış görülebilen internode(bir sapın iki boğumu arasındaki kısım)
	G	1 Boğum noktası dönemi
32		2 uzamış görülebilen internode
	G	2 Boğum noktası dönemi
33		3 uzamış görülebilen internode
	G	3 Boğum noktası dönemi
3 .		Dönem devam ediyor...
39		9 yada daha fazla uzamış görülebilen internode
	G	9 yada daha fazla boğum noktası dönemi
Gelişme Dönemi 4: Vejetatif Çoğalma / booting (Ana Sürgün)		
40	V	Vejetatif çoğalma organlarının gelişmeye başlaması (rizomlar,stolonlar)
41	G	Bayrak yaprak kınının uzaması

Çizelge 2.'in devamı

Fenolojik Gelişme Dönemleri ve BBCH-Yabancı Otların Teşhis Anahtarları		
Kod	Bitki türü	Açıklama
42	V	İlk genç bitkilerin görülmesi
43	G	Bayrak yaprak kının yeni yeni şişmeye başlaması (orta-boot)
45	G	Bayrak yaprak kını şişmiş
47	G	Bayrak yaprak kını açılmış
49	V	Daimi yeni genç bitkilerin gelişimi; vejetatif gelişme organlarının nihai büyüklüğüne ulaşması
	G	İlk kılçıkların görülmesi
Gelişme Dönemi 5: Çiçeklenme (Ana Sürgün) / Başaklanma		
51		Çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlandı
	G	Başaklanmanın başlangıcı
55		İlk özgün çiçeklerin görülmesi (hala kapalı)
	G	Çiçeklenme durumunun yarısının çıkışı(başaklanmanın ortasında)
59		İlk çiçek taç yapraklarının görülmesi (taç yaprağı formunda)
	G	Çiçeklenme tamamen çıktı (başaklanmanın sonu)
Gelişme Dönemi 6: Çiçeklenme (Ana Sürgün)		
60		İlk çiçekler açıldı (tek tük)
61		Çiçeklenme başlangıcı: çiçeklerin % 10'u açıldı
63		Çiçeklerin % 30'u açıldı
65		Tam çiçeklenme: Çiçeklerin % 50'si açıldı, ilk taçyapraklar düşebilir
67		Çiçeklenme Tamamlandı: Taç yaprakların çoğu kurudu ya da döküldü
69		Çiçeklenmenin sonu: meyveler görülmeye başlandı
Gelişme Dönemi 7 : Meyvelerin Gelişimi		
71		Meyvelerin gelişmeye başlaması
	G	Caryopsis (tek tohumlu açılmaz kuru meyve) sulu olgunlukta
79		Türlere ve lokasyonlara bağlı olarak neredeyse meyvelerin hepsi son büyüklüklerine ulaşmış.
Gelişme Dönemi 8 : Meyve ve Tohumların Sararması veya Olgunlaşması		
81		Meyvelerin sararması veya renklenmesi
89		Tamamen olgunlaşma
Gelişme Dönemi 9: Kartlaşma, Dormansinin Başlaması		
97		Yaprak dökümünün sonu, bitkilerin veya toprak üstü aksamaların ölümü ya da dormansisi
	P, V	Bitkiler dinlenmede ya da dormanside

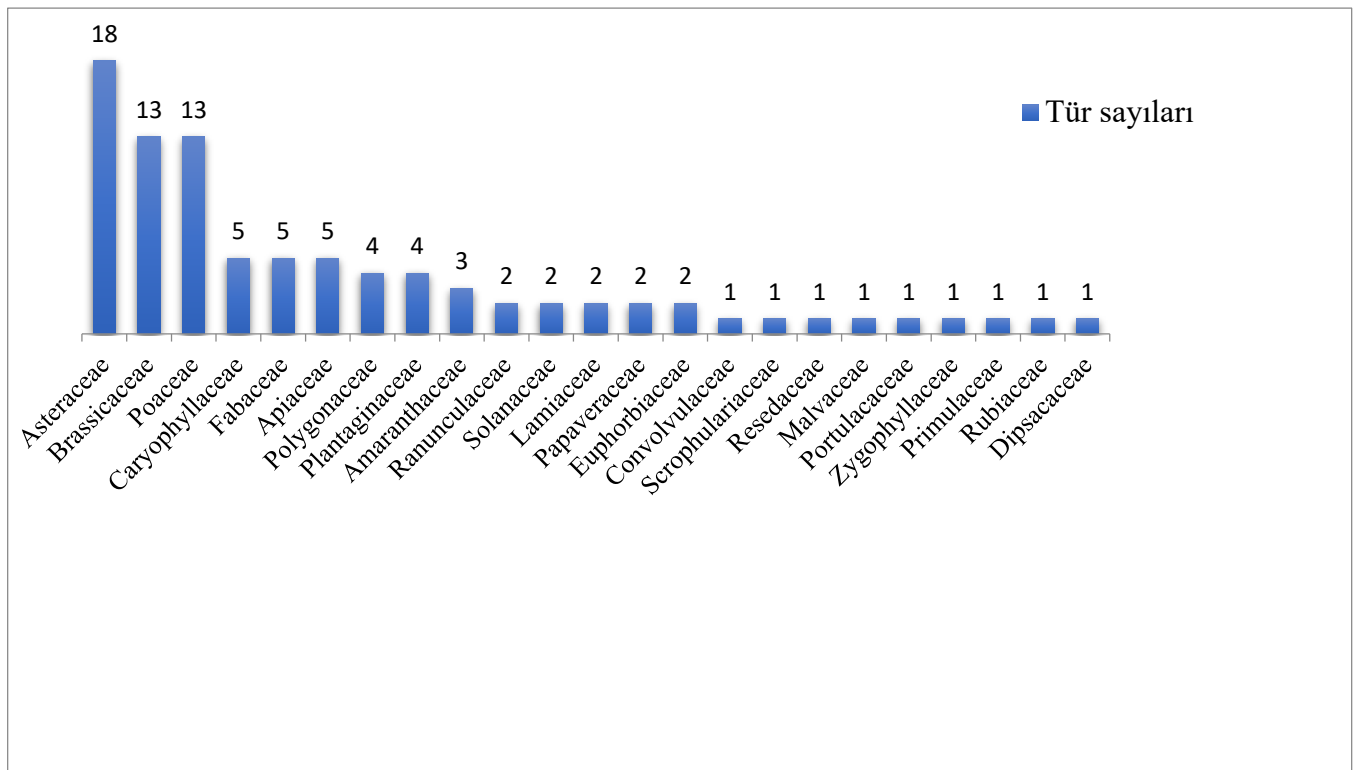
D (Dikotiledon yabancı ot türleri), **M** (Monokotiledon yabancı ot türleri), **G** (Gramineae familyasına ait türler), **P** (Çok yıllık yabancı ot türleri), **V** (Vejetatif bitki kısımlarından veya diğer vejetatif bitki parçalarından çoğalma)

BULGULAR ve TARTIŞMA

Sürvey Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yapılan sürveyler sonucunda 23 bitki familyasına ait 85'i tür, 4'ü cins düzeyinde toplam 89 adet yabancı ot taksonu belirlenmiştir. Sahip oldukları takson sayılarına göre en geniş üç familya sırasıyla Asteraceae (18), Brassicaceae, (13) ve Poaceae (13) familyaları olmuştur (Şekil 4.1). Sürvey sonuçlarına göre en yüksek rastlama sıklığına sahip olan yabancı ot türleri sırasıyla; %47

ile tarla sarmaşığı (*Convolvulus arvensis* L.), %35 ile köy göçüren (*Cirsium arvense* (L.) Scop.) %26 ile yabancı hardal (*Sinapis arvensis* L.), %25 ile dilkanatan (*Galium aparine* L.) %23 ile tarla boynuzotu (*Cerastium* sp.) %21 ile sirken (*Chenopodium album* L.), %19 ile gönül hardalı (*Myagrum perfoliatum* L.) %16 ile yabancı yulaf (*Avena fatua* L.), %15 ile çavdar (*Secale cereale* L.) ve %14 ile çoban değneği (*Polygonum aviculare* L.) ilk 10 sırayı almıştır.



Şekil 1. İğdir ili buğday ekim alanlarında saptanan yabancı otların tür sayılarına göre familyalara dağılımı.

4

İğdir ili buğday ekim alanlarında tespit edilen türler ile bu türlerin buldukları familyalar Çizelge 2'de verilmiştir. İğdir ili buğday ekim alanlarında belirlenen yabancı o türlerinin

Rastlama Sıklıkları, Genel ve Özel Kaplama Alanları ve Genel ve Özel Yoğunlukları Çizelge 2.'de verilmiştir.

Çizelge 3. İğdir ili buğday ekim alanlarında saptanan yabancı ot türlerinin rastlama sıklıkları, genel ve özel kaplama alanları ve genel ve özel yoğunlukları

Yabancı Ot Türü	R.S. (%)	G.K.A (%)	Ö.K.A (%)	Genel Yoğunluk (adet m ⁻²)	Özel Yoğunluk (adet m ⁻²)
<i>Aegilops cylindrica</i> Host.	2	1,42	3,02	0,32	1,10
<i>Achillea biebersteinii</i> Afan.	3	0,08	2,00	0,00	0,00
<i>Agrostemma githago</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Anagallis arvensis</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Astrodaucus orientalis</i> (L.) Drude	2	0,03	1,50	0,01	0,05
<i>Adonis aestivalis</i> L.	3	0,03	3,00	0,01	0,10
<i>Avena fatua</i> L.	16	3,24	13,5	1,14	4,75
<i>Alopecurus myosuroides</i> Huds.	5	1,82	5,05	0,64	1,77
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Bifora radians</i> M. Bieb	5	0,78	6,00	0,27	2,11
<i>Boreava orientalis</i> Jaub. & Spach.	4	0,13	2,16	0,04	0,76
<i>Bromus</i> spp.	3	0,08	2,00	0,01	0,02
<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik.	2	0,12	2,00	0,04	0,07
<i>Cerastium</i> sp.	23	1,34	3,94	0,47	1,38
<i>Chenopodium album</i> L.	21	1,70	8,09	0,59	3,20
<i>Chenopodium vulvaria</i> L.	2	1,57	2,30	0,22	1,12
<i>Cyanus depressus</i> (M.Bieb.) Soják	15	1,01	6,31	0,35	2,22
<i>Cichorium intybus</i> L.	3	0,02	2,00	0,00	0,00
<i>Cirsium arvense</i> (L.)Scop.	35	1,50	5,55	0,52	1,95
<i>Carduus nutans</i> L.	6	0,60	2,57	0,21	3,01
<i>Cephalaria syriaca</i> (L.) Schrader	2	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Consolida orientalis</i> (J.Gay) Schrodinger	6	0,29	2,63	0,10	0,92
<i>Conringia orientalis</i> (L.) Andrz.	4	0,04	1,00	0,01	0,03
<i>Crambe orientalis</i> L.	2	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Convolvulus arvensis</i> L.	47	3,45	9,85	1,46	1,92
<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Descurainia sophia</i> (L.) Webb ex Prantl.	4	0,12	3,00	0,04	0,07
<i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) Scop.	2	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Euphorbia falcata</i> L.	7	0,73	5,61	0,25	1,97
<i>Euphorbia rigida</i> L.	1	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Eryngium billardieri</i> Delile.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Erysimum</i> sp.	2	0,03	1,50	0,01	0,07
<i>Fumaria officinalis</i> L.	2	0,12	6,00	0,04	0,21
<i>Falcaria vulgaris</i> Bernh.	4	0,78	9,75	0,27	3,43
<i>Gundelia tournefortii</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Glycyrrhiza glabra</i> L.	9	0,18	2,57	0,06	0,90
<i>Glycyrrhiza uralensis</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Galium aparine</i> L.	25	1,72	9,55	0,60	3,36
<i>Hyoscyamus niger</i> L.	2	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Hibiscus trionum</i> L.	2	0,05	2,50	0,01	0,08
<i>Lactuca serilola</i> L.	3	0,07	2,30	0,02	0,08
<i>Lepidium draba</i> L.	5	1,39	8,68	0,48	3,05
<i>Lathyrus aphaca</i> L.	2	0,06	3,00	0,02	0,10
<i>Lolium perenne</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Matricaria chamomilla</i> L.	2	0,02	2,00	0,00	0,00

Çizelge 3.'ün devamı

Yabancı Ot Türü	R.S (%)	G.K.A (%)	Ö.K.A (%)	Genel Yoğunluk (adet m ⁻²)	Özel Yoğunluk (adet m ⁻²)
<i>Mentha longifolia</i> (L.) Hudson.	5	0,22	4,40	0,07	0,15
<i>Melilotus officinalis</i> (L.) Desr.	6	0,18	4,50	0,06	0,15
<i>Medicago sativa</i> L.	7	0,21	4,20	0,07	0,14
<i>Myagrurn perfoliatum</i> L.	19	0,6	3,75	0,21	1,32
<i>Neslia paniculata</i> (L.) Desv.	2	0,08	2,00	0,02	0,07
<i>Pulicaria dysenterica</i> (L.) Bernh.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Portulaca oleracea</i> L.	2	0,04	0,08	0,01	0,02
<i>Papaver</i> sp.	2	0,1	3,33	0,03	0,01
<i>Plantago major</i> L.	3	0,08	2,66	0,02	0,93
<i>Plantago minor</i>	3	0,04	2,00	0,01	0,07
<i>Plantago lanceolata</i> L.	2	0,03	3,00	0,01	0,10
<i>Polygonum aviculare</i> L.	14	0,49	4,08	0,72	1,43
<i>Polygonum bellardii</i> All.	2	0,09	0,18	0,03	0,06
<i>Polygonum convolvulus</i> L.	2	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. EX Steudel.	3	0,02	1,00	0,00	0,00
<i>Poa bulbosa</i> L.	2	0,06	2,00	0,02	0,07
<i>Reseda lutea</i> L.	5	0,12	3,00	0,04	0,10
<i>Rumex crispus</i> L.	5	0,06	2,00	0,02	0,07
<i>Raphanus raphanistrum</i> L.	8	0,04	2,00	0,01	0,07
<i>Rhaponicum repens</i> (L.) Hidalgo	7	0,54	3,85	0,19	1,35
<i>Secale cereale</i> L.	15	0,53	4,09	2,78	3,09
<i>Senecio vernalis</i> Waldst.& Kit	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Sideritis montana</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Silene alba</i> L.	2	0,03	3,00	0,01	0,02
<i>Silene vulgaris</i> (Moench) Garcke	3	0,04	2,00	0,02	0,04
<i>Sinapis arvensis</i> L.	26	1,90	6,78	0,66	2,38
<i>Sisymbrium officinale</i> (L.) Scop.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Salsola kali</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Sonchus oleraceus</i> L.	6	0,07	3,50	0,02	0,12
<i>Sorghum halepense</i> (L.) Pers.	10	0,85	5,31	0,29	1,86
<i>Setaria verticillata</i> (L.) P. Beauv.	3	0,42	3,81	0,14	1,34
<i>Setaria viridis</i> (L.) P. Beauv.	2	0,01	2,00	0,00	0,00
<i>Taraxacum officinale</i> L.	7	0,3	3,75	0,01	1,32
<i>Thlaspi arvense</i> L.	3	0,37	5,28	0,13	1,85
<i>Turgenia latifolia</i> (L.) Hoffm.	2	0,03	1,50	0,01	0,02
<i>Tribulus terrestris</i> L.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Tragopogon pratensis</i> L.	1	0,01	2,00	0,00	0,00
<i>Tragopogon buphthalmoides</i> (DC) Boiss.	5	0,22	3,66	0,07	1,28
<i>Vaccaria hispanica</i> (Mill.) Rauschert.	4	0,19	2,44	0,03	1,20
<i>Verbascum</i> sp.	1	0,01	1,00	0,00	0,00
<i>Veronica hederifolia</i> L.	4	0,44	8,80	0,15	0,30
<i>Xantium strumarium</i> L.	12	0,58	7,25	0,20	2,55

Yapılan sürveyelerde *Cerastium* sp. türüne Aralık ve Karakoyunlu ilçelerinde, İğdir Merkez ve Tuzluca ilçelerinin düşük rakımlarında rastlanırken yüksek rakımlarda ise bu türe rastlanılmamış olup *Centaurea depressa* Bieb., *Thlaspi arvense* L., *Neslia paniculata* (L.) Desv., *Turgenia latifolia* (L.) Hoffm. türlerine ise Aralık ve Karakoyunlu ilçelerinde rastlanılmamış olup İğdir Merkez ile Tuzluca ilçelerinin yüksek rakımlarında rastlanılmıştır.

Rastlama sıklığı en yüksek bulunan Yabancı Ot Türlerinin Fenolojik Gelişme Dönemleri

***Convolvulus arvensis* L.**

Çok yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci ve üçüncü haftada gerçek yaprakların çıkışı devam etmekte olup, dördüncü hafta ile altıncı hafta aralığında yan sürgünlerin çıkışı devam etmekte ve yedinci haftada çiçeklenmenin sonu, meyveler görülmeye başlanmakta, sekizinci haftada gelişimini tamamlamaktadır.

***Chenopodium album* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile beşinci hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, altıncı hafta ile dokuzuncu haftaya kadar yan sürgünlerin çıkışı devam etmekte olup onuncu haftada sürgünler uzamaya başlamış ve 11. haftada meyveler gelişmeye başlanılmış olup gelişme dönemlerini tamamlanmıştır.

***Sinapis arvensis* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile dördüncü hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, beşinci haftada çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlanmakta, sekizinci

haftada meyveler görülmeye başlanmış ve gelişme dönemini tamamlamıştır.

***Galium aparine* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci haftada gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, üçüncü ve dördüncü haftada yan sürgünlerin çıkışı devam etmekte, beşinci haftada ilk çiçekler görülmekte, dokuzuncu haftada meyvelerin hepsi son büyüklüklerine ulaşmış olup gelişme dönemlerini tamamlamıştır.

***Myagrum perfoliatum* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile üçüncü hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, dördüncü haftada ilk yan sürgünler çıkmış, beşinci haftada çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlamış olup gelişme dönemini sekizinci haftada meyvelerin son büyüklüklerine ulaşmasıyla tamamlamıştır.

***Cirsium arvense* (L.) Scop.**

Çok yıllık bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile dördüncü hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, beşinci ile dokuzuncu hafta arasında yan sürgünlerin çıkışı devam etmekte, dokuzuncu haftada çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlanmış, onuncu haftada gelişme aşamalarını tamamlamıştır.

***Avena fatua* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, koleoptilden ilk gerçek yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci haftada gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, üçüncü haftada sap uzamaya başlamış dördüncü haftada iki boğum noktası oluşmuş beşinci ile altıncı hafta arasında internodlar uzamış

olup altıncı haftada bayrak yaprak kını uzamaya başlamış olup yedinci haftada çiçeklenmenin yarısının çıkışı (başaklanmanın ortasında), sekizinci haftada karyopsis(tek tohumlu açılmaz kuru meyve) henüz sulu olgunlukta dokuzuncu haftada tamamen olgunlaşma gerçekleşmiş olup gelişme biyolojisini tamamlamıştır.

***Polygonum aviculare* L.**

Tek yıllık otsu bir yabancı ot türü olup, kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile üçüncü hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, dördüncü ile sekizinci hafta arasında yan sürgünlerin çıkışı devam etmekte, aynı zamanda sekizinci haftada çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlanmış olup dokuzuncu haftada çiçekler veya çiçek sürgünleri görülmeye başlanmış, dokuzuncu haftada gelişme aşamalarını tamamlamıştır.

***Secale cereale* L.**

Tek yıllık bir yabancı ot türü olup, koleoptilden ilk gerçek yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci haftada gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, üçüncü ile sekizinci haftalar arasında internodlar uzamış olup dokuzuncu haftada bayrak yaprak kını uzamaya başlamış onuncu haftada bayrak yaprak kını açılmış olup on birinci haftada başaklanmanın başlangıcı ve çiçekler görülmüş olup gelişme biyolojisini tamamlamıştır.

***Cerastium* sp.**

Kotiledon yaprakların çıkışı birinci hafta olarak değerlendirilmiş ikinci hafta ile üçüncü hafta arasında gerçek yapraklar, yaprak çiftleri, helezoni yapraklar açılmış, dördüncü hafta ile yedinci haftalar arasında yan sürgünlerin çıkışı gerçekleşmiş, sekizinci haftada ilk çiçekler görülmeye başlamış olup gelişme dönemini dokuzuncu haftada meyvelerin son büyüklüklerine ulaşmasıyla tamamlamıştır.

Yabancı ot florasındaki değişkenlik nedeniyle ülkemizde farklı bölgelerde birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yürütülmüştür. Ağrı ili buğday ekim alanlarında segetal floranın belirlenmesine yönelik yapmış oldukları çalışmada rastlama sıklığı en fazla olan türlerin sırasıyla; *Avena fatua* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Convolvulus arvensis* L., *Sinapis arvensis* L., *Convolvulus galaticus* Roston. ex Choisy, *Secale cereale* L., *Rumex crispus* L., *Lolium perenne* L., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. ve *Bromus* spp. olduğu belirtilmiştir (Gürbüz ve ark., 2018). Van ilinde son 31 yıl içinde hububat tarlalarında yabancı ot florasındaki değişikliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada 2017 yılına ait survey sonuçları ile 31 sene önce Tepe (1986) tarafından gerçekleştirilen surveyin sonuçlarını karşılaştırdıklarında 2017 yılında *Polygonum bellardii* All., *Aegilops* spp. ve *Adonis aestivalis* L. en yoğun türler olarak belirlenirken, 1986 yılında *Galium tricornutum* Dandy., *Geranium tuberosum* L. ve *Secale cereale* L.'nin en yoğun türler olduğunu tespit edilerek floradaki değişikliğin sebebinin zaman içinde yürütülen tarımsal faaliyetler ve buna bağlı olarak mücadele yöntemlerindeki gelişmeler ile küresel ısınmanın sebep olduğu iklimsel değişiklikler, tarım alanlarında yabancı otların kompozisyonunu ve yoğunluğunu etkilediği belirtilmektedir (Yergin ve Tepe, 2018). İstanbul ili buğday ekim alanlarında survey çalışmaları sonucunda; *Veronica hederifolia* L. (6,10 bitki m⁻²), *Convolvulus arvensis* L. (5,08 bitki/m²), *Sinapis arvensis* L. (3,25 bitki/m²), *Galium* spp. (1,59 bitki/m²), *Phalaris* spp. (1,34 bitki m⁻²), *Adonis flammae* Jacq. (1,06 bitki m⁻²), *Lamium purpureum* L. (0,63 bitki m⁻²), *Dasyphyrum villosum* (L.) Cand. (0,46 bitki m⁻²), *Poa annua* L. (0,37 bitki m⁻²), *Equisetum arvense* L. (0,35 bitki/m²) türlerini il çapında en yoğun türler olduğu bildirilmektedir (Ceylan, 2017).

Diyarbakır ili buğday ekim alanlarında rastlama sıklığı en fazla olan yabancı otların; %87

ile *Avena fatua* L., %78 ile *Sinapis arvensis* L., %72 ile *Ranunculus arvensis* L., %62 ile *Galium aparine* L. ve %58 ile *Cirsium arvense* (L.) Scop. Olduğu bildirilmektedir (Pala ve Mennan 2017). Kırklareli ilinde yapılan sürvey çalışmasında *Convolvulus arvensis* L. (3,45 bitki/m²), *Avena fatua* L. (2,92 bitki/m²), *Bromus tectorum* L. (2,14 bitki/m²), *Chenopodium album* L. (1,6 bitki/m²), *Turgenia latifolia* (L.) Hoffm. yabancı ot türlerinin il çapında en yoğun 5 tür olduğunu bildirmektedir (Gürsu 2015). Şanlıurfa ili buğday tarlalarında en önemli yabancı ot türlerinin sırasıyla *Sinapis arvensis* L., *Lens culinaris* Medik., *Convolvulus arvensis*., *Galium aparine*., *Vaccaria hispanica* olduğu bildirilmektedir (Arslan ve ark., 2014). Diyarbakır ili buğday ekim alanlarında rastlama sıklığı en fazla olan yabancı otların; %87 ile *Avena fatua* L., %78 ile *Sinapis arvensis* L., %72 ile *Ranunculus arvensis* L., %62 ile *Galium aparine* L. ve %58 ile *Cirsium arvense* (L.) Scop. Olduğu bildirilmektedir (Pala ve Mennan 2017). Şanlıurfa ili buğday tarlalarında en önemli yabancı ot türlerinin sırasıyla *Sinapis arvensis* L., *Lens culinaris* Medik., *Convolvulus arvensis*., *Galium aparine*., *Vaccaria hispanica* olduğu bildirilmektedir (Arslan ve ark., 2014). Tokat ili buğday ekili alanlarda en fazla yaygınlık ve yoğunluk gösteren türlerin *Stelleria media* L., *Capsella bursa-pastoris* L., *Polygonum aviculare* L., *Galium aparine* L., *Veronica hederifolia* L., *Sinapis arvensis* L., *Avena* spp. olduğu bildirilmektedir (Töre 2014). Isparta ili buğday ekim alanlarında 24 familyaya ait 159 tür belirlenmiş olup bu türlerden rastlama sıklığı en fazla olan ilk üç türün sırasıyla *Secale cereale* L., *Convolvulus arvensis* L., *Centaurea depressa* Bieb. olduğu bildirilmektedir (Kitiş ve Boz, 2003). Erzurum ili buğday ekim alanlarında topraktaki tohum rezervi ile yabancı otlar arasındaki ilişkinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada en yoğun yabancı ot türlerinin sırasıyla; *Geranium tuberosum* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Galium*

tricornutum Dandy., *Fallopia convolvulus* (L.) A Loeve., *Boreava orientalis* Jaub and Spach., *Sideritis montana* L. ve *Polygonum aviculare* L. olduğu belirtilmiştir (Çoruh, 1999). Diyarbakır ilinde yetiştirilen buğday-mercimek kültürlerindeki önemli yabancı otların dağılışının incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada sürveylerde önemli yabancı otların *Galium tricornutum* Dandy., *Scandix pecten-veneris* L., *Asperula arvensis* L. ve *Cerastium dichotomum* L. olduğu bildirilmektedir (Uludağ (1993).

Yapılan sürvey çalışmaları incelendiğinde *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium album* L., *Myagrum perfoliatum* L., *Avena fatua* L., *Secale cereale* L. ve *Polygonum aviculare* L.' nin buğday ekim alanlarının önemli yabancı ot sorunu haline geldiği görülmektedir. Bu nedenle bu yabancı otların gelişme biyolojilerinin incelenmesine ihtiyaç duyulmuş olup yabancı otlarda gelişme biyolojisi mücadele zamanının belirlenmesinde önem arz eden bir konudur. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları sunulmuştur.

Bitkilerin gelişme aşamalarının BBCH skalasına göre belirlenmesi amacıyla ülkemizde ve yurt dışında birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalardan bazıları; *Camelina sativa* (L.) Crantz'nın fenolojik gelişme aşamalarının BBCH skalasına göre iki ve üç basamaklı kodlu sistemi kullanarak en temsili çizimlerle göstermişlerdir (Martinelli ve Galasso, 2010). *Cynara cardunculus* L.'un biyoyakıt üretimi için uygun ürün olarak kullanılabilir öneme haiz bir bitki olduğu için fenolojik gelişme aşamalarını BBCH skalası ile ayrıntılı olarak tanımlamışlardır (Archontoulis ve ark., 2009). Lancashire *et al.* (1991), kültür bitkileri ve yabancı otların gelişme aşamalarını tanımlamak için evrensel bir skala olan BBCH skalasında farklı bitkilerin fenolojik açıdan benzer gelişme aşamalarının aynı kodla belirtildiğini, skalanın tekdüze olmasının kullanımı

kolaylaştırdığını ifade etmişlerdir. Chancellor (1966), Hububat gelişme aşamalarının tanımlanması amacıyla yapmış olduğu çalışmada son yıllarda, herbisit önerilerinde uluslararası tekdüzeliği sağlamak için tahılların gelişme aşamasını tanımlayan standart bir sistemin gerekliliğinin giderek daha belirgin hale geldiğinin aşikâr olduğunu ifade etmiştir.

SONUÇ

Yabancı ot florası dinamik bir yapıda olup bunun zaman zaman sürveyler ile belirlenmesi gerekmektedir. Sürvey çalışmalarının amacı ise önemli yabancı otları ortaya koyup kontrol yöntemlerini ona göre belirlemektir. Yabancı otlar ile mücadele zamanı son derece önem arz etmekte olup, bu zamanın doğru bir şekilde belirlenmesi yabancı otların gelişme biyolojilerine bağlıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda İğdir ili buğday ekim alanlarında segetal floranın belirlenmesine ve buğdayda sorun olan yabancı otların gelişme biyolojilerinin incelenmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle yapılan çalışma İğdir ili buğday ekim alanlarında segetal floranın belirlenmesine ve çalışmada rastlama sıklığı en yüksek çıkan; *Convolvulus arvensis* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Sinapis arvensis* L., *Galium aparine* L., *Cerastium* sp., *Chenopodium album* L., *Myagrum perfoliatum* L., *Avena fatua* L., *Secale cereale* L., *Polygonum aviculare* L. türlerinin İğdir ili iklim koşullarında gelişme biyolojilerinin incelenmesine yönelik ilk kayıt olması açısından önemlidir. Gerçekleştirilen bu çalışma gerek bölge için gereksede konu bakımından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Anonim, 2018. Buğday ve Arpa Tarlalarında Yabancı Ot Mücadelesi, <https://arastirma.tarimorman.gov.tr> (Erişim tarihi: 13.11.2018).

- Archontoulis SV, Struik PC, Vos J, Danalatos NG, 2010. Phenological Growth Stages of *Cynara cardunculus*: Codification and Description According to the BBCH Scale, *Annals of Applied Biology*, 156, 256-270.
- Arslan, F.Z., Bilgili, A., Altun, A.A., 2016. Şanlıurfa İli Buğday Ekim Alanlarında Belirlenen Önemli Yabancı Otlar Türkiye VI Bitki Koruma Kongresi, 2016, Konya.
- Chancellor, R.J., 1966. A Note on the Definition of Cereal Growth Stages, *Weed Research*, 6, 172-178.
- Ceylan, N.A., Kara, A., 2017. İstanbul İli Buğday Ekim Alanlarında Görülen Önemli Yabancı Ot Türleri, Yoğunlukları ve Rastlanma Sıklıklarının Belirlenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51.
- Çoruh İ, 1999. Erzurum İli Aşkale ve Horasan İlçelerinde Buğday Ekim Alanlarında Topraktaki Tohum Rezervi ile Yabancı Otların Arasındaki İlişkinin Saptanması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 64.
- Davis PH, 1965 – 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh at the University Press, Volume 1 – 10.
- Duru S, Gül A, Hayran S, 2018. Türkiye’de Buğday ve Buğday Mamulleri Dış Ticaret Yapısı XIII. Uluslararası Tarım Ekonomisi Kongresi, 2018, Kahramanmaraş.
- Gürbüz R, Uygur S, Uygur FN, 2018. Ağrı İli Buğday Ekim Alanlarında Segetal Floranın Belirlenmesi, *Turkish Journal of Weed Science*, 21(1),8-18.
- Gürsu, Z., Kara, A., 2015. Kırklareli İli Buğday Ekim Alanlarında Görülen Önemli Yabancı Ot Türleri, Yoğunlukları ve Rastlanma Sıklıklarının Belirlenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 37.

- Kitiş Y.E., Boz Ö., 2003. Isparta İli Buğday Ekim Alanlarındaki Yabancı Otların Yaygınlık ve Yoğunluklarının Saptanması, Türkiye Herboloji Dergisi, 6(1), 16-38.
- Martinelli T, Galasso I, 2011. Phenological Growth Stages of *Camelina sativa* according to the Extended BBCH Scale, *Annals of Applied Biology*, 158, 87-94.
- Lancashire, Peter. D., Bleiholder, H., Vandenboom, T., Langelüddeke, P., Stauss, R., Weber, Elfriede., Witzemberger, A., 1991. A Uniform Decimal Code for Growth Stages of Crops and Weeds, *Annals of Applied Biology*, 119, 561-601.
- Odum EP, 1983. *Grundlagen der Ökologie* (Band 1,2). Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Pala, F., Mennan, H., 2017. Diyarbakır İli Buğday Tarlalarında Bulunan Yabancı Otların Belirlenmesi *Bitki koruma bülteni*, 57(4), 447-461.
- Töre, Ö., Kadioğlu, İ., 2014. Tokat İli Buğday Ekim Alanlarında Sorun Olan Yabancı Ot Türleri ile Bunların Yaygınlık ve Yoğunluklarının Belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 51.
- TÜİK, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu, Erişim tarihi (21.04.2017).
- Uludağ A, 1993. Diyarbakır Yöresinde Yetiştirilen Buğday-Mercimek Kültürlerindeki Önemli Yabancı Otların Dağılışı ve Bunların Bazı Biyolojik Özellikleri Üzerinde Araştırmalar. *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 58.
- Uygur FN, 1985. Untersuchungen Zu art und Bedeutung der Verunkrautung in der Çukurova unter besonderer Berücksichtigung von *Cynodon dactylon* (L.) Pers. Und *Sorghum halepense* (L.) Pers. Verlag Josef Margraf, Aichtal. *PLITS* 1985/3(5), 109.
- Yergin R, Tepe I, 2018. Van'da Son 31 Yıl İçinde Hububat Tarlalarında Yabancı Ot Florasındaki Değişiklikler. *Türkiye VII. Bitki Koruma Kongresi (Uluslararası Katılımlı)*, 2018, Muğla.
- Zadoks JC, Chang TT, Konzak CF, 1974. A Decimal Code for the growth Stages of Cereals. *Weed Research* 14, 415± 21.

Mardin İli Zeytin Bahçelerinde Zararlı Böcek Türleri, Yayılışları ve Yoğunlukları

Mehmet KAPLAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışma, Mardin ili Merkez'e bağlı Dara köyü ile Derik, Nusaybin ve Kızıltepe ilçelerindeki zeytin bahçelerinde bulunan zararlı böcek türlerini belirlemek amacıyla 2014-2015 yıllarında yürütülmüştür. Örneklemeler, kimyasal girdilerin (pestisit, gübre vs.) uygulanmadığı her biri en az 30-40 adet zeytin ağacına sahip olan 8 farklı bahçede yapılmıştır. Örneklemelerde eşeyssel çekici tuzaklar, görsel renk tuzakları, darbe yöntemi, gözle kontrol yöntemi ve laboratuvar çalışmalarında da kültüre alma yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışma sonucunda 4 takıma bağlı 7 familyaya ait toplam 7 adet zararlı böcek türü tespit edilmiştir. Belirlenen bu türlerden, zeytin bahçelerinde zararlı olan *Euphyllura straminea* Loginova (Hem.:Psyllidae), *Prays oleae* Bern.(Lepidoptera: Praydidae), *Closterotomus (Calocoris) trivialis* Costa (Hemiptera: Miridae), *Bactrocera oleae* Gmel (Diptera: Tephritidae) ve *Phloeotribus scarabaeoides* Bernard (Coleoptera: Curculionidae)' in oluşturdukları zarar, yayılış ve yoğunluk açısından birinci derecede zararlı türler oldukları belirlenmiştir. Bu türlerin dışında *Parlatoria oleae* Colvee (Hemiptera, Diaspididae) ve *Agalmatium flavescens* Oliver (Hemiptera: Issidae) türlerinin ise zeytin bahçelerinde düşük yoğunlukta bulunan ikinci derecede zararlılar olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mardin, zeytin, zararlı böcek, türler, yayılışı

Pest Insect Species, Distribution and Densities in Olive Orchards in Mardin Province

ABSTRACT: This study was carried out to determine insect pest species in the olive orchards of Dara village and Derik, Nusaybin, and Kızıltepe districts in Mardin province in 2014-2015. The samples were collected in 8 different orchards with at least 30-40 olive trees each without chemical inputs (pesticide, fertilizer etc.). In the samplings, sexual traps, visual color traps, beat sheet sampling method, visual control method and cultural method (for immature stages reared on their hosts) were applied in laboratory studies. As a result of the study, it was determined that 7 pest species belonging to 7 families from 4 orders. Of these identified species, it was determined that *Euphyllura straminea* Loginova (Hem.:Psyllidae), *Prays oleae* Bern.(Lepidoptera: Praydidae), *Closterotomus (Calocoris) trivialis* Costa (Hemiptera: Miridae), *Bactrocera oleae* Gmel (Diptera: Tephritidae) are *Phloeotribus scarabaeoides* Bernard (Coleoptera: Curculionidae) are the main harmful species in terms of damage, spread and density. In addition to these species, it was determined that *Parlatoria oleae* Colvee (Hemiptera, Diaspididae) and *Agalmatium flavescens* Oliver (Hemiptera: Issidae) These species were found the second pest species in this study.

Keywords: Mardin, olive, pest insect, species, distribution

¹ Mehmet KAPLAN (Orcid ID: 0000-0002-2495-8075), Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma, Siirt, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: mehmetkaplan1971@hotmail.com

Bu çalışma 11-14 Ağustos 2018 tarihinde Ukrayna Kiev'de düzenlenen IV. International Congress on Mathematics, Engineering & Natural & Health Sciences (EJONS.4) Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

İnsan beslenmesinde temel besin maddelerinden birisi olan Zeytin, sofralık ve yağlık olarak tüketilmesinin yanı sıra, zeytinyağı olarak da kozmetik sanayinde kullanılmaktadır.

Dünyada zeytin üretim miktarı 19.268.493 ton olup, İspanya ve İtalya başta olmak üzere Yunanistan, Fas, Türkiye, Suriye; Tunus, Mısır, Portekiz ve Cezayir başlıca zeytin üreticisi ülkelerdendir. Ülkemiz zeytin üretiminde alan bakımından Dünya’da %8’lik bir payla beşinci sırada yer almasına rağmen, üretim bakımından %8.2’lik bir payla dördüncü sırada yer almaktadır (FAO, 2018).

Ülkemizde zeytin üretimi Ege, Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu ve az da olsa Karadeniz bölgelerinde yapılmaktadır. Türkiye'nin zeytin varlığı 8.460.619 dekar alanda 148.262.785 adet meyve veren ve 26.331.362 adet meyve vermeyen olmak üzere toplam 174.594.147 adet zeytin ağacı olup, toplam zeytin üretimi 2.100.000 ton ’dur (Anonim, 2017a). Güneydoğu Anadolu Bölgesinde önemli bir zeytin üretimine sahip olan Mardin ilinde 18.906 dekar alanda 274.982’si meyve veren 152.181’i ise meyve vermeyen yaşta olan toplam 427.163 zeytin ağacının dan 2.698 ton ürün elde edilmektedir (Anonim, 2017b).

Zeytin bahçelerinde doğrudan ve dolaylı olarak verim kayıplarına ve ürün kalitesinin düşmesine neden birçok zararlı bulunmaktadır. Bu etmenlerin zeytin üretiminde yapmış oldukları zarar oranları yaklaşık olarak %30 olarak değerlendirilmekte olup bunun % 15’ini de zararlılar meydana getirmektedir (Bueno ve Jones, 2002).

Ülkemizde, zeytin zararlıları ile ilgili ilk çalışmalar zeytinin yaygın olarak yetiştirildiği Marmara ve Ege bölgelerinde (Bodenheimer, 1941; Nizamlioğlu ve Gökmen, 1964; İyriboz, 1968) tarafından yapılmıştır. Daha sonra ki çalışmalarda Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yürütülmüştür (Aysu, 1970; Ercan ve ark., 1975; Gökmen ve Seçkin, 1979; Kaya,

1979; Çakıcı, 1982; Yayla, 1983; Keçecioğlu, 1984; Güçlü ve ark., 1995; Pala ve ark., 2001; Çetin ve Alaoğlu, 2005; Kaçar ve Ulusoy, 2005; Tüfekli, 2011; Kaplan ve Alaserhat, 2018).

Zeytinliklerde yaygın olarak görülen ve populasyon yoğunlukları sık sık ekonomik zarar eşiğine ulaşan önemli zararlılar

- Zeytin sineği (*Bactrocera oleae* Gmelin) (Dipt.: Tephritidae),
- Zeytin güvesi (*Prays oleae* Bern.) (Lep.:Praydidae),
- Zeytin kara koşnili (*Saissetia oleae* Olivier) (Hom.:Coccidae),
- Zeytin kabuklubiti (*Parlatoria oleae* Colv.) (Hom.: Diaspidae),
- Zeytin pamuklu biti (*Euphyllura olivina* Costa.) (Hom.: Psyllidae)’dir.

İkinci derecede önemli zeytin zararlıları olarak da

- Filiz kıran (*Phloeotribus scarabaeoides* Bernard) (Col.:Curculionidae),
- Dal kurutan(*Resseliella oleisuga* Torg.) (Dipt.: Cecidomyiidae),
- Zeytin thripsi (*Liothrips oleae* Costa.) (Thys.: Phlaeothripidae),
- Ağaç Sarı Kurdu (*Zeuzera pyrina* L.) (Lep.:Cossidae),
- Zeytin fidan tırtılı (*Palpita unionalis* Hb.) (Lep.: Crampidae),
- Zeytin yaprak siğili (*Dasineura oleae* Loew.) (Dipt.: Cecidomyiidae),
- Yara koşnili (*Pollinia pollini* Costa.) (Hom.: Asterolecaniidae)

zeytinliklerde görülmektedir (Anonim, 2007).

Bu çalışma ile Mardin ili zeytin bahçelerinde zararlı olan böcek türleri, yayılışları ve yoğunlukları araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmanın ana materyalini Mardin ilindeki Zeytin ağaçları, zararlı böcek türleri, McPhail tuzak, (Z)-7-tetradecenal feromonu içeren “Pherecon” tipi ve 20x25 cm boyutlarındaki

eşeyssel çekici tuzaklar, Steiner hunisi, buz kabı, öldürme şişesi, emgi şişesi, etil asetat, binoküler mikroskop, lup, kayıt defteri, değişik ebatlarda kültür kapları ile laboratuvar malzemeleri oluşturmuştur.

Zararlı böceklerin türleri, yayılışları ve yoğunlukları

Zeytin üretimi yapılan alanlarda zararlı böcek türleri ve yayılış alanlarını belirlemek için Mardin Merkez ilçeye bağlı Dara köyü ile, Derik, Kızıltepe ve Nusaybin ilçelerinde 2014-2015 yıllarında sürveyler yapılmıştır. Çalışmalar nisan-ekim ayları arasında hafta bir diğer aylarda ise iki haftada bir arayla her biri en az 30-40 adet zeytin ağacına sahip olan toplam 30 bahçede çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda türe özgü eşeyssel çekici tuzaklar (Seçilen iki bahçede mart ayından itibaren asılan tuzaklar haftada bir kontrol edilerek bireyler sayılmış, dört haftada bir yapışkan tabla ve feromon kapsül yenilenmiştir, tuzaklar bahçelerde aralık ayının sonuna kadar bulundurulmuştur) kullanılması yanı sıra darbe yöntemi (bahçelere her gidişte, tesadüfen seçilen 10 ağacın her birinin bir dalına ucu plastikli kalın bir sopayla beş kez vurularak böcekler Japon şemsiyesinin altına takılmış olan öldürme

şişesinde toplanmıştır), gözle kontrol ve sürgün metodu (Her bahçeden 15 günlük periyotlarla tesadüfen seçilen onar ağacın her birinden 20 cm uzunluğunda birer sürgün alınmış ve laboratuvarında kontrol edilmiştir), gözle kontrol ve laboratuvar çalışmalarında ise kültüre alma metodundan yararlanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Zararlı böceklerin türleri, yayılışları ve yoğunlukları

Bu çalışmada 4 takıma bağlı 7 familyaya ait toplam 7 adet zararlı böcek türü tespit edilmiştir. Belirlenen bu türlerden birey sayısı bakımından, zeytin bahçelerinde zararlı olan *Euphyllura straminea* (%39), *Prays oleae* (%23), *Calocoris trivialis* (%16), *Bactrocera oleae* (%8) ve *Phloeotribus scarabaeoides* (%7)'in oluşturdukları zarar, yayılış ve yoğunluk açısından birinci derecede zararlı türler oldukları belirlenmiştir. Bu türlerin dışında *Agalmatium flavescens* (%4) ve *Parlatoria oleae* (%3) türlerinin ise zeytin bahçelerinde düşük yoğunlukta bulunan ikinci derecede zararlılar olduğu saptanmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Mardin ili zeytin bahçelerinde 2014-2015 yıllarında tespit edilen zararlı böcek türleri, yayılış alanları ve yoğunlukları

Takım	Familya	Tür	Yayılış Alanları				Yoğunluk (%)
			Merkez Dara Köyü	Derik	Kızıltepe	Nusaybin	
Diptera	Tephritidae	<i>Bactrocera oleae</i> Gmelin	X	X	-	-	8
	Psyllidae	<i>Euphyllura straminea</i> Log.	X	X	X	X	39
Hemiptera	Miridae	<i>Closterotemus trivialis</i> Costa	X	X	X	X	16
	Diaspididae	<i>Parlatoria oleae</i> Colvee	X	X	-	-	3
	Issidae	<i>Agalmatium flavescens</i> Oliv	X	X	X	-	4
Lepidoptera	Hyponomeutidae	<i>Prays oleae</i> Bern.	X	X	-	X	23
Coleoptera	Scolytidae	<i>Phloeotribus scarabaeoides</i> Br.	X	X	X	-	7

Bactrocera oleae Gmelin (Zeytin Sineği)

Zeytin bahçelerinin ana zararlısı olan Zeytin sineği (*Bactrocera oleae* Gmelin) Mardin

ili zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %8 yoğunluğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Söz

konusu bahçelerde % 2 diamonyum fosfat içeren McPhail tuzak, amonyum asetat içerikli görsel sarı yapışkan tuzaklarda ve feromon kapsüllü görsel sarı yapışkan tuzaklarda (20x15 cm ebatlarında) çok az sayıda yakalanmıştır. Bunun önemli nedenleri arasında bölgenin ekolojik koşulları yanı sıra ülkemizin diğer bölgelerinde yetiştirilen zeytin çeşitlerinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tuzaklarda zararlının ilk erginleri haziran ayının sonlarında görülmüş, en yüksek popülasyona eylülün son haftası ekimin ikinci haftasında ulaştığı ve buna bağlı zeytin meyvelerindeki zararı da ekim ayından itibaren arttığı belirlenmiştir. Önce ki yıllarda yapılan bir çalışmada Zeytin sineği ile mücadele yapılmadığı takdirde % 70'e varan bulaşmalara ve zararının % 15-30'lara neden olduğu bildirilmiştir (Bozbuğa ve Elekçioğlu 2008). Başka bir çalışmada 2012 yılında çalışma dışı yapılan sayımlarda Aydın ilinde zarar oranının % 15-20'lere kadar yükseldiği bildirilmiştir (Apak, 2013).

Euphyllura straminea Log (Zeytin Pamuklubiti)

Mardin ili zeytin bahçeleri yoğun olarak *E. straminea* türü ile bulaşmıştır. Zeytin pamuklubiti zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %39 yoğunluğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Zeytin bahçelerinde yapılan araştırmalar sonucunda *E. straminea*'nin erginleri kışı ergin halde geçirmektedir. Ekolojik koşullara bağlı olarak yılda 3 döl verdiği ve özellikle yağışlı geçen yıllarda popülasyon yoğunluğunun ve zarar oranının azaldığı belirlenmiştir. Şubat, haziran ve eylül aylarında zararlının popülasyonunun (6, 10, 12 birey) düşük seviyede olduğu, aynı şekilde nisan, temmuz ve ekim aylarında da (60, 40, 55 birey/100 darbe) popülasyonun yüksek olduğu saptanmıştır. Zeytin ağaçlarında ergin ve nimfler sürgün, yaprak, tomurcuk, çiçek ve çiçek saplarındaki bitki öz suyunu sokup emerek zarar oluşturmaktadır. Zarar gören söz konusu bitki organları kurummasına ve dökülmesine neden

olmaktadır. Özellikle nimfler çiçeklerde beslenirken vücutlarından tatlı madde salgılayarak ağaçların yaprak, sürgün, tomurcuk, çiçek salkımları ve meyveleri üzerinde fumajin oluşturmakta ve fumajinle bulaşık organlar normal fizyolojik gelişmelerini yapamadığından dolayı üründe verim kaybının yanı sıra ağaçların zaman içinde kurummasına neden olmaktadır. Nitekim İyriboz (1968), zeytin pamuklubiti'nin havalarda sıcak ve yağışsız olduğu dönemlerde çok büyük zararlara yol açtığını, çiçeklerde % 30-90 oranında dökülmelere sebep olduğunu, bildirmiştir. Antalya ve çevresindeki zeytin bahçelerinde zararlının biyolojisi ile ilgili doğada yapılan gözlemlerde *E. olivina*'nın yılda iki döl verdiğini bildirmiştir (Keçecioglu, 1984). Ayrıca *E. straminea*'nin Adana ve Mersin zeytin bahçelerinde üç döl verdiği bildirilmiştir (Tüfekli, 2011).

Closterotomus (=Calocoris) trivialis Costa (Çiçek Sapsokanı)

Closterotomus trivialis zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %16 yoğunluğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Önemli bir çiçek zararlısı olan *C. trivialis* kışı yumurta döneminde sürgünlerde ve çeşitli yarıklar içinde yumurta halinde geçirmektedir. Bu özellikle bakımsız bahçelerde yaygın olarak görülmüştür. Bakımsız bu zararlı nisan ayının ikinci haftasından haziran ayının son haftasına kadar zararlının nimf ve erginleri zeytin bahçelerinde belirlenmiştir. *C. trivialis* doğrudan doğruya bir çiçek zararlısı hem nimf hemde erginleri hortumlarını çiçek tomurcuklarına sokarak beslenmektedir. *C. trivialis* Ege bölgesinde 1972-1974 yıllarında bir çiçek salkımındaki 30-40 çiçekten sadece 4-8 (%10-26) tanesini tahrip ettiği, doğal çiçek dökümünün %95 olduğu zeytinde bu zararın çok düşük olduğunu bildirmiştir (Kaya, 1979).

Parlatoria oleae Colvee (Zeytin Kabuklubiti)

Parlatoria oleae Zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı

bakımından %8 yoğunluğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Mardin ili Dara köyü ve Derik ilçesi zeytin bahçelerinde bir kaç yerde lokal olarak görülmüş ve bulaşık (4-5 adet/20 cm uzunluğundaki dalda) olduğu yerlerde ağaçların dal, sürgün, yaprak ve meyveler üzerinde tespit edilmiştir (Çizelge 1). Zararlının 1.dölü yumurtalarını nisan-mayıs aylarında, 2.dölü Temmuz ayında bırakmaktadır. Nitekim, Arjantin'deki bir çalışmada zeytin bahçelerinde *P. oleae*'nin taze zeytinlerde lekeler ve bozulmalara neden olması yanı sıra bu meyvelerden elde edilen yağların fiziksel, kimyasal ve hassasiyet özelliklerinde değişikliklere neden olduğu, ilkbahar ve yaz aylarında zararlının yoğunluk gösterdiği ve yılda 2 döl verdiği, her ne kadar zeytin ağaçlarının birincil zararlısı olmasa da potansiyel bir zararlı olduğu ancak geleneksel bahçelerde ciddi kayıplara neden olabileceği bildirilmiştir (Funes et al., 2014).

***Agalmatium flavescens* Oliv. (Zeytin Kırlangıç Böceği)**

Zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %3 yoğunluğunda ve yaygın olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Ekonomik anlamda bir zararlı olmayıp, daha çok yabancı otlarda ve çeşitli kültür bitkilerinde beslenmektedir. Konukçusu olduğu bitkilerin çiçek, taze sürgün ve meyve saplarına hortumunu sokarak beslenir. Beslenme sonucu yara yerlerinin rengi değişir, kurur ve dökülür. Ülkemizin tüm zeytinliklerinde bu zararlı görülmektedir.

***Prays oleae* Bern (Zeytin Güvesi)**

Prays oleae'nin Mardin ili Merkez Dara köyü, Derik ve Nusaybin ilçelerinde yayılış gösterdiği ve zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %23 yoğunluğunda önemli bir zararlı olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Zeytin güvesinin; nisan ayının ikinci haftasından itibaren erginler doğada görülmekte mayıs başında, haziranın ikinci haftasında ve ekim başında olmak üzere yıl

içerisinde 3 tepe noktası oluşturduğu saptanmıştır. Zararlının Mardin ilinde yılda 3 döl verdiği ve erginlerinin nisan ayından kasım ayına kadar doğada kaldığı belirlenmiştir. Yıllara ve bahçelere göre değişmekle beraber zarar oranının; yaprak dölünde %12-21, çiçek dölünde %2-5; meyve dölünde ise %0,8-5 arasında olduğu saptanmıştır. Ayrıca incelenen toplam 30 bahçenin 22'si *P. oleae* ile bulaşık bulunmuş olup, genel bulaşıklık oranı % 73,33 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Bu çalışmanın tersine Mersin Mut ilçesi zeytinliklerinde somaklardaki Zeytin güvesi bulaşıklık oranının çok daha düşük (%0.7- 3.3) olduğu bildirmişlerdir (Çetin ve Alaoğlu, 2005).

***Phloeotribus scarabaeoides* Bern. (Filiz Kıran)**

Phloeotribus scarabaeoides Mardin ili zeytin üretim alanlarında belirlenen zararlı türler içinde birey sayısı bakımından %7 yoğunluğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Zararlı zeytin bahçelerinde ilkbaharda nisan-mayıs ile sonbaharda eylül-ekim aylarında sürgünlerde zarar oluşturmakta, özellikle zeytin budama artıkları ile çevrilen yerlerde zararlının yoğun olduğu; bu tür budama artıklarının zararlı için iyi bir üreme ortamı oluşturduğu belirlenmiştir. Zararlı genellikle bakımsız, stres altında bulunan ve zayıf ağaçlara saldırarak, üremek için kabuk altlarına giriş yaptığı gözlemlenmiştir. Çakıcı (1982), Batı Anadolu zeytin alanlarında *P. scarabaeoides*'in çok geniş yayılış alanına sahip olduğunu, kışı dalların koltuk altlarında açmış olduğu galerileri içinde ergin halde geçirdiğini, nadiren larva döneminde kışladığını, kışlama yerlerini terk eden erginlerin zeytin ağaçlarına asılan tuzak dallarda mart ayının üçüncü haftasından itibaren saptandığını bildirmiştir. Gonzales ve Campos (1994), İspanya'da yapılan bir çalışmada *P. scarabaeoides*'in yoğun saldırısı sonucu ürün kaybının %73'e kadar çıkabileceğini; Abdel-Rahman (1995), *P. scarabaeoides*'in Mısır'da nisan-ekim arasında aktif olduğunu, en çok zararı haziran-ağustos döneminde yaptığını; Yayla ve ark. (1995), *P.*

scarabaeoides'in yoğunluğunun Antalya merkez ilçe zeytinliklerinde %0-6 arasında olduğunu kaydetmişlerdir. Cezayir'de zeytin alanlarında yürütülen bir çalışmada *P. scarabaeoide*' in bakımsız zayıf ağaçları tercih ettiği ve 2 ile 4 mm küçük çapındaki dallara saldırdığını, 12 ay boyunca galerilerde beslenerek aktif olduğu ve yılda 4 döl verdiğini bildirmişlerdir (Mimoun ve Doumandji, 2014).

SONUÇ

Mardin zeytin bahçelerinde yapılan bu çalışma sonucunda 4 takıma bağlı 7 familyaya ait toplam 7 adet zararlı böcek türü tespit edilmiştir. Belirlenen bu türlerden, zeytin bahçelerinde zararlı olan *Euphyllura straminea*, *Prays oleae*, *Closterotomus trivialis*, *Bactrocera oleae* ve *Phloeotribus scarabaeoides*' in oluşturdukları zarar, yayılış ve yoğunluk açısından birinci derecede zararlı türler oldukları belirlenmiştir. Genellikle kimyasal mücadelenin yapılmadığı ve doğal dengenin korunduğu bu alanlarda, zararlıların yoğunluğu ve zararı yıldan yıla değişmektedir. Bu nedenle zararlılarla mücadelede öncelikle kimyasal mücadeleden kaçınılarak üreticilere biyoteknik yöntemler ve kültürel mücadele ilgili eğitimler verilerek bilinçlendirilmelidir. Bu amaçla zararlılara karşı yapılacak mücadelede çevre dostu uygulamalara öncelik verilmelidir. Kimyasal mücadelenin kaçınılmaz olduğu durumlarda ise hedef alınan zararlılara özgü spesifik ilaçların kullanılmasına özen gösterilmelidir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Rahman AG, 1995. Seasonal Abundance of Some Pests Attacking Olives and Their Control Under El-Qasr Conditions, Matrauh Governorate. *Annals- of- Agricultural-Science,- Moshtohor*, 33:4, 1553-1564.
- Anonim, 2007. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü internet sitesi. <http://www.zae.gov.tr/bitkisagligi/z1.asp>
- Anonim, 2017a. TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu). <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim tarihi: 28.06.2018).

- Anonim, 2017b. TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu). <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim tarihi: 28.06.2018).
- Apak F, 2013. Aydın İli Zeytin Alanlarında Zeytin Sineği (*Bactrocera oleae* Gmel.) (Diptera: Tephritidae)'nin Populasyon Dalgalanmaları, Parazitotleri ve Organik Zeytin Yetiştiriciliği ile Uyumlu Savaş Yöntemleri Üzerinde Çalışmalar. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (Basılmış Tez).
- Aysu R, 1970. Zeytin Pamuklubiti *E. Olivina* ve Savaşım Çiftçi Broşörü, Sayı 56. T.C. Tarım Bakanlığı Zir. Müc. ve Zir. Kar. Gen. Müd. Mesleki Neşriyatı Servisi.
- Bodenheimer FS, 1941. Türkiye'de Ziraata ve Ağaçlara Zararlı Olan Böcekler ve Bunlarla Savaş Hakkında Bir Etüd. Ed.; Naci Kenter, 1958, Bayur Matbaası, Ankara, 347.
- Bozbuğa R, Elekçioğlu Z, 2008. Türkiye'de Zeytin Bahçelerinde Belirlenen Zararlılar ve Doğal Düşmanlar. *Türk Bilimsel Dergisi* 1 (1): 87-97.
- Bueno AM, Jones BO, 2002. Alternative Methods for Controlling The Olive fly, *Bactrocera oleae*, Involving Semiochemicals. Use of Pheromones and Other Semiochemicals in Integrated Production. *IOBC wprs Bulletin* 25 (9): 147-156.
- Çakıcı M, 1982. Batı Anadolu Zeytin Ağaçlarında (*Olea europaea* L.) Zarar Yapan Scolytidae (Coleoptera) Familyasına Bağlı Türler, Özellikle *Phloeotribus scarabaeoides* Bern. (Filizkıran)'ın Yayılışı, Biyolojisi, Zararı ve Doğal Düşmanları Üzerinde Araştırmalar. *Tar. Ve Or. Bak. Zir. Müc. Kara. Ve Gn. Md. Araş. Eser. Serisi* No: 3, Ankara, 50.
- Çetin H, Alaoğlu Ö, 2005. Mut (Mersin) İlçesinde Zeytin güvesi (*Prays oleae* Bern.) (Lepidoptera: Hyponomeutidae)'nin Popülasyon Değişimi ve Zararı Üzerinde Araştırmalar. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 29(2): 125-134.
- FAO, 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) 2018. <http://www.fao.org/faostat/en/#search/olive%20production> (Erişim Tarihi: 12.10.2018).

- Ercan H, Kaya M, Çakıcı M, 1975. Ege Bölgesi Zeytinliklerinde Zarar Yapan Zeytin Kara koşnilinin (*Saissetia oleae* Bern.) Biyo-Ekolojisi, Yayılışı, Tabii Düşmanları ve Kimyasal Savaş Yöntemleri Üzerinde Araştırmalar. Zir. Müc. Araşt. Yıll., 36-37.
- Funes CF, Matías AC, Ortíz P, Diez PA, 2014. Bioecology of *Parlatoria oleae* Colvée, 1880 (Hemiptera, Diaspididae) on Olive trees in Catamarca and La Rioja, Argentina. Acta horticulturae (1057):57-63.
- Gonzales R, Campos M, 1994. A Preliminary Study of the Effect of Attacks by *Phloeotribus scarabaeoides* (Bern.) (Coleoptera: Scolytidae) on the Productivity of the Olive Tree (*Olea europaea* L.). 67(1-2): 67-75.
- Gökmen N, Seçkin E, 1979. Marmara Bölgesi Zeytin Alanlarında Zarar Yapan Zeytin Kara koşnili (*Saissetia oleae* Barn.)'nin Morfolojisi, Biyo-Ekolojisi ve Savaş Yöntemleri Üzerinde Araştırmalar. Bit. Kor. Bült., 19 (3): 130-158.
- Güçlü Ş, Hayat R, Özbek H, 1995. Artvin ve Yöresinde Zeytin (*Olea europaea* L.)'de Bulunan Fitofag ve Predatör Böcek Türleri. Türkiye Entomo. Dergisi, 19(3): 231-240.
- İyriboz N, 1968. Zeytin Zararlıları ve Hastalıkları Karınca Matbaacılık İzmir, 67-68.
- Kaçar G, Ulusoy R, 2005. Zeytin Guvesi, *Prays oleae* (Bern.) (Lepidoptera: Hyponomeutidae)'nın Populasyon Gelişimi Üzerine Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 2007, 22 (J) : 73 – 80.
- Kaplan M, Alaserhat İ, 2018. Insect Species, Spreads and Densities that are Causing Damage in Olive Orchards in Mardin Province (Turkey). IV. International Congress on Mathematics, Engineering & Natural & Health Sciences In Kiev, Ukraine On August 11-14, 2018 (Abstract Book: 52 p.).
- Kaya M, 1979. Ege Bölgesinin Önemli Zeytin Sahalarında Zeytin Ağaçlarının Tali Zararlıları, Tanınmaları, Zarar Şekilleri ve Populasyon Yoğunlukları Üzerinde İncelemeler. İzmir Bölge Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Araş. Eser. Seri. No:312, 1-45..
- Keçecioglu E, 1984. Antalya ve Çevresinde Zeytinlerde Zarar Yapan Zeytin Pamuklubiti *Euphyllura olivina* (Costa) (Homoptera: Aphalaridae)'nın Tanınması, Kısa Biyolojisi ve Doğal Düşmanları Üzerinde Araştırmalar. T.C. Tar. Or. Köy. Bak. Zir. Müc. Zir. Kar. Gen. Md. No:1, Ankara, 19.
- Mimoun K, Doumandji S, 2014. Bioecological parameters of the olive beetle *Phloeotribus scarabaeoides* Bern (Coleoptera, Scolytidae) in an olive grove in Kabylie (Tizi-Ouzou, Algeria).
- Nizamlioğlu K, Gökmen N, 1964. Türkiye'de Zeytine Zarar Veren Böcekler. Yenilik Basımevi, İstanbul, 160.
- Pala Y, Nogay A, Damgacı E, Altın M, 2001. Zeytin Bahçesinde Entegre Mücadele Teknik Talimatı. Ankara/ 2001. 21-28.
- Tüfekli M, 2011. Adana ve Mersin İlleri Zeytin Bahçelerinde Zeytin Pamuklubiti Türleri [*Euphyllura* Spp. (Hemiptera: Psyllidae)]'nin Popülasyon Gelişimi ile Parazitoit ve Predatörlerinin Saptanması. Bitki Koruma Bülteni, 51 (3): 215-230.
- Yayla A, 1983. Antalya ili zeytin zararlıları ile doğal düşmanlarının tespiti üzerinde ön çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 23(4): 188-207.
- Yayla A, Kelten M, Davarcı T, Salman A, 1995. Antalya İli Zeytinliklerindeki Zararlılara Karşı Biyolojik Mücadele Olanaklarının Araştırılması. Bitki Koruma Bülteni, 35 (1-2): 63-91.

Van Gölü Havzası' nda Domateslerden (*Solanum lycopersicum*) İzole Edilen *Rhizoctonia solani* Kühn' nin Anastomosis Grupları ve Patojenitelerinin Belirlenmesi

Emre DEMİRER DURAK^{1*} Fatma OK¹

ÖZET: Bu çalışma, 2013-2014 yıllarında Van Gölü Havzası'nda yetiştiriciliği yapılan domates (*Solanum lycopersicum* L.) bitkilerinden izole edilmiş *Rhizoctonia solani* Kühn izolatlarının anastomosis gruplarının belirlenmesi ve yörede en fazla yetiştirilen iki domates çeşidi (Alsancak ve Toprak) üzerinde patojenitelerinin ortaya konulması amacıyla yapılmıştır. *Rhizoctonia solani*, domateslerde şiddetli ürün kayıplarına sebep olan tüm dünyada yaygın olarak bulunan bir hastalık etmenidir. Havzadan izole edilen bütün *R. solani* izolatlarının AG-4 olduğu belirlenmiştir. İzolatların Alsancak ve Toprak çeşitleri üzerindeki patojeniteleri iklim odası koşullarında yürütülmüştür. Deneme, 5 tekerrürlü ve 2 tekrar olacak şekilde kurularak ekimden 10 hafta sonra hastalık şiddeti ve bitkilerin kök uzunlukları ölçülmüştür. Değerlendirme sonucunda bütün *R. solani* izolatların domates bitkilerinde farklı derecelerde hastalık oluşturdıkları belirlenmiştir. En yüksek hastalık şiddeti Alsancak çeşidinde Rs8 nolu izolat ile, Toprak çeşidinde ise Rs12 nolu izolat en yüksek hastalık şiddetine sebep olmuşlardır. İzolatların çoğu, kontrol ile karşılaştırıldığında kök uzunluğunu azalttığı belirlenmiştir. *R. solani* izolatlarına Toprak çeşidinin dayanıklı, Alsancak çeşidinin ise duyarlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anastomosis grup, patojenite, *Rhizoctonia solani*, domates

Determination of Anastomosis Groups and Pathogenicity of *Rhizoctonia solani* Kühn Isolates from Tomato (*Solanum lycopersicum*) in Lake Van Basin, Turkey

ABSTRACT: This study was conducted in Lake Van Basin during 2013-2014 years in order to detect *Rhizoctonia solani* Kühn of tomato (*Solanum lycopersicum*), and their disease reaction on two tomato cultivars. Alsancak and Toprak tomato cultivars have been widely planted in the province. *Rhizoctonia solani* is distributed all over the world and is capable of causing severe crop losses on tomatoes. All *R. solani* isolates from tomatoes were identified as members of AG-4. Pathogenicity test of *R. solani* isolates were evaluated on Alsancak and Toprak cultivars under greenhouse conditions. Disease severity and root length were evaluated 10 weeks after sowing. The experiment was conducted two times in five replications. At the end of the study, it was found that all tested isolates were able to infect tomato plants with different degrees of severities. For Alsancak, isolate No. Rs8 and for Toprak, isolate No. Rs12 showed significantly highest severity. Most of isolates reduced root length compared to control plants. Toprak was found to be resistant, Alsancak was found to be susceptible cultivars to *R. solani*.

Key words: Anastomosis group, Pathogenicity, *Rhizoctonia solani*, Tomato

¹ Emre DEMİRER DURAK (Orcid ID: 0000-0001-5757-6332), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Van, Türkiye

¹ Fatma OK (Orcid ID: 0000-0001-6469-8696), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Emre DEMİRER DURAK, e-mail: emredemirer@yyu.edu.tr

Makale 21-23 Nisan 2016 tarihinde Antalya' da düzenlenen International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences' da poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Domates (*Solanum lycopersicum* L.), dünyada en çok üretilen, tüketilen ve ticareti yapılan tarım ürünlerinin başında gelmektedir. Solanaceae familyasından olan domatesin anavatanı Güney ve Orta Amerika'dır. Türkiye uygun iklim koşulları nedeniyle domates üretiminde önemli ülkelerden biridir. Dünya domates üretiminde 2017 yılı verilerine göre Çin, Hindistan ve Amerika'yı Türkiye takip etmektedir (Anonim, 2018). Türkiye' de sebze üretimi içinde, domates 12.750.000 ton üretim miktarıyla ilk sırada yer almaktadır. Van Gölü Havzası yoğun domates yetiştiriciliğinin yapıldığı geniş bir alanı kapsamaktadır. Son verilere göre bölgenin domates üretimi 35.470 tondur (Anonim, 2018).

Domates, yetiştiriciliği sırasında fizyolojik ve parazitik birçok etmene maruz kalmaktadır. Domates ürünün verimi ve kalitesi üzerine toprak kökenli birçok hastalık etmenleri önemli etkide bulunmaktadır (Bruehl, 1987). Toprak kökenli hastalık etmenlerinden *Rhizoctonia solani* Kühn. [Rhizoctonia Kök Çürüklüğü], *Fusarium oxysporum* Schlechtend. [Fusarium Solgunluğu], *Macrophomina phaseolina* (Tassi) Goidanich [Kömür Çürüklüğü], *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary [Beyaz Çürüklük] gibi hastalık etmenleri domates solgunluk, kök ve kök boğazı çürüklüğü gibi hastalıklara sebep olan, bitkinin fide döneminde olduğu kadar ileri dönemlerinde de ortaya çıkan ve erken enfeksiyonlarda bitki ölümlerine neden olan önemli fungal hastalık etmenleridir (Willett ve Wong, 1980; Dixon, 1984; Jones ve ark., 1991). *Rhizoctonia solani*, birçok bitkide farklı hastalıklara sebep olabilen toprak kaynaklı bir fungustur (Ogoshi, 1987). Mücadelesi oldukça güç olan bu fungus bitkinin hem fide (Barış ve Gürcan, 1976; Aşkın ve Katircioğlu, 2008) hem de ileri dönemlerinde (Kırbağ ve Parlak, 1996; Yıldız, 1999; Ozan ve Maden, 2004; Ozan, 2005) ciddi zararlara neden olmaktadır.

Van Gölü Havzası, hastalıkların çok görüldüğü ve kimyasal ilaçların yoğun uygulandığı bir bölgedir (Tezcan ve Demir, 1996; Demir ve ark., 2005; Şensoy, 2012; Demirer Durak, 2018). Bitkilerde hastalıkla mücadelede başarılı olabilmek için, öncelikle patojenin doğru teşhisi ve yaygınlığı bilinmelidir. Böylece fungisit kullanımı da buna paralel olarak azaltılabilmektedir. Toprak kökenli hastalık etmenlerinden *Rhizoctonia solani* Kühn., birçok bitkinin özellikle toprak altı kısımlarında çeşitli hastalıklara sebep olan ve yaygın bulunan bir fungustur. Çok geniş bir konukçu dizinine sahip olan *Rhizoctonia* izolatları hif hücrelerindeki çekirdek sayısına göre adlandırılmaktadır. Buna göre genellikle iki çekirdek ihtiva edenler iki nükleuslu *Rhizoctonia*, çok çekirdek içerenler ise *R. solani* olarak adlandırılmıştır. Ayrıca bu izolatlar içerisinde hifleri birbiriyle uyumlu ve temas noktaları kaynaşan yani anastomosis yapan alt gruplar 'anastomosis grup' (AG) olarak adlandırılmaktadır. Anastomosis gruplar farklı konukçularda hastalık yapma yeteneğine sahip olmaktadır. Çok çekirdek içerenler (*R. solani*) 13, iki çekirdek içerenler ise 16 anastomosis gruba ayrılmaktadır (Sharon ve ark., 2008). Dünya' da ve Türkiye' de yapılan birçok çalışmada domates bitkilerinden yapılan izolasyonlardan yoğun olarak *R. solani* izole edildiği, bu izolatların birçok anastomosis gruba ait oldukları fakat AG-4 izolatu ile daha çok karşılaştığı ifade edilmiştir (Demirci ve Döken, 1995; Yıldız ve Döken, 2002; Kuramae ve ark., 2003; Taheri ve Tarighi, 2010).

Ankara' da yapılan bir çalışmada, domates fidelerinin ölümünde *R. solani*' nin yüksek düzeyde sorumlu olduğu belirtilmiştir (Barış ve Gürcan, 1976). Yine aynı şehirde domates bitkilerinde kök çürüklüğü ve gövde kanserlerine sebep olan etmenin de *R. solani* olduğu bildirilmiştir (Aksu, 1984). Konya' da çökerten görülen domates fidelerinin köklerinden *Pythium* spp., *Fusarium* spp., *R. solani* ve *Alternaria* spp.

gibi funguslar izole edilmiştir (Boyras ve Karaca, 1987). Yıldız ve ark. (1991), *Fusarium* spp., *Phytophthora* spp. ve *R. solani* gibi toprak kaynaklı fungal etmenlerin, domateste kök ve kök boğazından izole edildiğini bildirmişlerdir. Orta Anadolu Bölgesi' nde aralarında domatesin de bulunduğu bazı sebzelerden yapılan izolasyonlarda 153 *R. solani* izolatu elde edilmiştir. Bu izolatların AG-2-1, AG-3, AG-4, AG-5, AG-6 ve AG-8 oldukları tespit edilmiştir (Tuncer ve Erdiler, 1990). Antalya, Adana, Hatay, İçel illerinde örtü altı sebze yetiştiriciliği yapılan alanlarda görülen fungal hastalıkların tespiti için yapılan çalışmada *R. solani*' nin domates ve hıyarda kök çürüklüğüne neden olduğu belirlenmiştir (Yücel, 1994). Doğu Anadolu Bölgesi' nde domateslerden izole edilen 15 *R. solani* izolatından 13' ü AG-4, 2' si ise AG-3 olarak belirlenmiştir (Demirci ve Döken, 1995). Elazığ' da domates örneklerinden *A. solani*, *R. solani*, *F. solani*, *P. parasitica*, *F. oxysporum*, *P. capsici* gibi funguslar tespit edilmiştir (Kırbağ ve Parlak, 1996). Yıldız (1999), Aydın İli domates ekim alanlarında görülen toprak kaynaklı fungal hastalık etmenleri, yaygınlık durumu ve bazı domates çeşitlerinin bu etmenlere karşı reaksiyonlarının belirlenmesi üzerinde çalışmıştır. Domateslerden yapılan izolasyonlarda büyük çoğunlukla *Fusarium* (%81.08) ve *R. solani* türleri (%13.51) elde edilmiştir. Aydın' da domates bitkilerinden yapılan izolasyonlarda ise yüksek oranda *R. solani* AG-4 izole edildiği bildirilmiştir (Yıldız ve Döken, 2002). Kuramae ve ark. (2003) tarafından Brezilya' da yapılan bir çalışmada domatesten izole edilen izolatların tamamının AG-4 olduğu belirlenmiştir. Malatya' da sebze yetiştirilen alanlarda yapılan çalışmada; domateslerde *R. solani*' nin %10 oranında olduğu bildirilmiştir (Kırbağ ve Turan, 2006). Ozan ve Aşkın (2006), Zonguldak' da domateslerde *R. solani*' nin yaygınlık oranını %2.3 olarak belirlemişlerdir. Ankara' da yapılan başka bir çalışmada ise

domates fideliklerindeki çökerten hastalığına *Fusarium*, *Pythium*, *Aspergillus*, *Rhizoctonia*, *Alternaria* cinslerine ait fungusların neden olduğunu bildirmişlerdir (Aşkın ve Katırcıoğlu, 2008). İran' da yapılan bir çalışmada domateste çökerten hastalığına neden olan 58 *R. solani* izolatu elde edilmiştir. Bu izolatlardan 14' ünün AG-3, 27' sinin AG-4 HGI, ve 17' sinin AG-4 HGII olduğu belirlenmiştir (Taheri ve Tarighi, 2010). Patateste *R. solani*' nin büyük problem olduğu ve bazı antagonistlerle biyolojik mücadele imkanlarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır (Aydın ve Turhan, 2013; Aydın ve ark., 2011). Aydın ilinde farklı konukçulardan yapılan izolasyonlar sonucunda domateslerden *Rhizoctonia* spp. elde edilme yüzdesi 30, 43 olarak bulunmuştur. Çalışmada tüm domates izolatları AG-3 olarak belirlenmiştir (Buhur, 2014). Samsun' da domates bitkisinden yapılan izolasyonlar sonucunda *R. solani* AG-2, AG-4, AG-5 ve AG-6 izolatları tespit edilmiştir (Yıldırım, 2017). Antalya İli Kumluca İlçesi örtü altı domates üretim alanlarında birçok fungal etmenin varlığının tespit edildiği bir çalışmada *R. solani*' nin bulunma oranının %14,72, yaygınlık oranının %14,33, hastalık şiddetinin % 50,97 oranında olduğu ifade edilmiştir (Bayar, 2018).

Bu çalışmada amaç, Van Gölü Havzası' nda yoğun olarak yetiştiriciliği yapılan domateslerden *Rhizoctonia solani*' lerin izole edilmesi, anastomosis gruplarının saptanması ve yörede en çok yetiştirilen iki çeşide karşı patojenitesinin belirlenmesidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmanın materyalini, Van Gölü Havzası' nda enfekteli domates bitki kısımlarından izole edilen *R. solani* izolatları ve Alsancak ile Toprak domates çeşidi oluşturmuştur.

Sürvey Çalışmaları

Van Gölü Havzası Edremit, Erciş, Gevaş, Tatvan, Ahlat ve Adilcevaz ilçelerinde, 2013-

2014 yılları, Ağustos ve Eylül aylarında domates tarlaları incelenmiş, hastalık belirtisi görülen bitkilerden tesadüfi olarak örnekler alınmıştır. Bitkiler, alındığı yeri belirten etiketlerle birlikte polietilen torbalar içerisine konarak laboratuvara getirilmiş ve izolasyon yapılmaya kadar +5 °C' de buzdolabında saklanmıştır.

Bitkilerden *Rhizoctonia solani* İzolasyonu

Bitkilerin kökleri, musluk suyu altında temizlendikten sonra yaklaşık 1 cm uzunluğunda küçük parçalara bölünmüştür. Doku parçaları, % 1'lik sodyum hipoklorit (NaOCl) içinde 2 dakika bekletilerek yüzeysel dezenfeksiyonları yapılmıştır. Daha sonra steril saf suda üç kez yıkanan kök parçaları kurutma kağıtlarına bırakılıp kurutulmuş ve 100 mg L-1 streptomycin sülfat içeren % 1.5' luk su agarı (SA) bulunan petrilere bırakılarak 25 °C' de 3-5 gün inkübe edilmişlerdir. Besiyerlerinde gelişen fungal hifler incelenerek *Rhizoctonia* cinsinin genel özelliklerini taşıyanlar belirlenmiştir (Ogoshi, 1975). Bu hiflerden saf kültür elde etmek amacıyla hif ucu izolasyonu yapılmıştır. Hif uçlarından kesilen parçalar Patates Dekstroz Agar (PDA)'a bırakılmış ve 25°C'de 3-5 gün karanlıkta inkübe edilmiştir. Saflaştırılan *Rhizoctonia* izolatları, daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere PDA içeren test tüplere aktarılmış ve 5°C'de muhafaza edilmiştir.

Rhizoctonia İzolatlarının Tanınması

Yapılan izolasyonlardan elde edilen izolatların *R. solani* olarak tanımı bazı morfolojik ve mikroskopik gözlemlere dayanılarak Ogoshi (1975)'e göre yapılmıştır. Bunun için izolatların, PDA ve SA'da 25°C'de 7 gün karanlıkta inkübe edildikten sonra besiyerindeki gelişimleri, morfolojik özellikleri, sklerot oluşturma durumları, mikroskopik ve makroskopik olarak incelenmiştir. Anastomosis gruplarını belirlemek için kullanılan test izolatları Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Mikoloji Laboratuvarı'nda bulunan kültür koleksiyonundan temin edilmiştir.

Domateslerden elde edilen izolatlar ile test izolatları PDA'da 25°C'de 7 gün geliştirildikten sonra 5 mm çapında mantar delici ile miselyum diskleri alınmış, SA'da 4 cm uzaklıkta karşılıklı olarak yerleştirilmişlerdir. Petrilere 25°C'de 48-72 saat inkübe edildikten sonra kolonilerin karşılaştıkları hattaki hifler arasında hücre duvarı ve sitoplazmik birleşme durumunun olup olmadığını belirlemek için ışık mikroskopunda incelenmişlerdir (Parmeter ve ark., 1969). Birleşmenin olup olmamasına göre izolatların anastomosis grupları belirlenmiştir.

Patojenite Testi

Patojenite testi için yörede en fazla yetiştiriciliği yapılan Alsancak ve Toprak domates çeşitleri kullanılmıştır. İnokulum ortamı olarak misel sardırılmış buğday taneleri hazırlanmıştır. Bunun için buğday taneleri, nemlendirilerek şişelere bırakılıp ağızları kapatılmış, 121°C'de 1 saat olmak üzere 2 gün üst üste otoklav edilmiştir. Ortam, PDA'da geliştirilen *R. solani* izolatlarından alınan misel parçaları ile inokule edilmiştir. Şişeler dört hafta süre ile karanlıkta 25°C'de inkübasyona bırakılmışlardır. Saksı ortamı olarak 1:1 oranında torf:perlit kullanılmıştır. Deneme her izolat için 5 tekerrürlü olarak kurulmuş ve 2 kez tekrarlanmıştır. İnokulasyondan 10 hafta sonra, Muyolo ve ark. (1993)'dan modifiye edilmiş 0-4 skalası kullanılarak bitkiler değerlendirilmiştir. Bu skalaya göre bitkiler; 0: Sağlıklı bitki, 1: Köklerde veya gövde de çok küçük yüzeysel kahverengi lezyonlar, 2: Köklerde veya gövde de derin ve geniş lezyonlar, 3: Şiddetli kök çürüklüğü, ana kök veya gövdeyi çepeçevre saran derin lezyonlar, 4: Ölü bitki, olarak değerlendirilmişlerdir. Ayrıca bitkiler söküldükten sonra kökler yıkanmış, kök uzunlukları ölçülmüş, bitki yaş ağırlıkları tartılmış ve takiben bitkilerin kuru ağırlıkları (etüvde 70°C'de 48 saat tutulduktan sonra) belirlenmiştir. Değerlendirme sonrası, hastalıklı bitkilerden reizolasyonlar yapılmıştır. Bütün

verilerin istatistiksel analizinde Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılmıştır (P<0,05).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Van Gölü Havzası'nda domates yetiştirilen farklı ilçelerden, solgunluk, kök ve kök boğazı çürüklüğü belirtisi gösteren bitki örneklerinden yapılan izolasyonlardan elde edilen izolatlar içinden 47 adet *R. solani* izolatı elde edilmiştir. İzolatların ilçelere ve yıllara göre dağılımı Çizelge 1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre Erciş ilçesinden 2013 yılında 9, 2014 yılında 5 izolat; Gevaş ilçesinden 2013 yılında 5, 2014 yılında 8 izolat; Edremit ilçesinden 2013 yılında 2, 2014 yılında 3 izolat; Ahlat ilçesinden 2013 yılında 3 izolat; Adilcevaz ilçesinden 2013 yılında 3, 2014 yılında 2 izolat; Tatvan ilçesinden 2013 yılında 5, 2014 yılında 2 izolat olmak üzere çalışma

alanından toplam 47 adet *Rhizoctonia* spp. elde edilmiştir. Erciş' ten 14, Gevaş'tan 13, Edremit'ten 5, Ahlat'tan 3, Tatvan'dan 7, Adilcevaz'dan 5 izolatın elde edildiği belirlenmiştir. Daha önce yapılan birçok çalışmada, domates bitkilerinden *R. solani*' nin izole edildiği belirtilmiştir (Yalçın, 1978; Yıldız ve ark., 1991; Kırbağ ve Parlak, 1996; Aşkın ve Katırcıoğlu, 2008; Ozan ve Maden, 2004). Anastomosis gruplarının belirlenmesi amacıyla test izolatlarıyla yapılan bu çalışmalarda, izolatların çoğunun AG-4 olduğunu belirtmişlerdir. Yine bazı çalışmalarda, farklı bölgelerde domateslerden elde edilen izolatların çoğunlukla *R. solani* AG-4 olduğu ifade edilmiştir (Tuncer ve Erdiller, 1990; Demirci ve Döken, 1995; Yıldız ve Döken, 2002; Kuramae ve ark., 2003; Taheri ve Tarighi, 2010.).

Çizelge 1. Domates bitkilerinden izole edilen *Rhizoctonia solani* AG-4 izolatlarının elde edildikleri yıllara ve lokasyonlara göre dağılımları

LOKASYONLAR	Yıllar	<i>Rhizoctonia solani</i> AG-4	Toplam
Erciş	2013	9	14
	2014	5	
Gevaş	2013	5	13
	2014	8	
Edremit	2013	2	5
	2014	3	
Ahlat	2013	3	3
	2014	-	
Adilcevaz	2013	3	5
	2014	2	
Tatvan	2013	5	7
	2014	2	
Toplam			47

İzolatların virulanslığını tespit etmek amacıyla 16 *Rhizoctonia* izolatı (Erciş' ten 7, Gevaş'tan 4, Tatvan'dan 3, Adilcevaz'dan 2 izolat) ve 2 domates çeşidi ile patojenite testi kurulmuş, bitkilerde oluşan hastalık şiddeti değerlendirilmiş, ayrıca bitki kök, gövde uzunluğu, yaş ve kuru ağırlıkları belirlenmiştir (Çizelge 2). Bu sonuçlara göre Alsancak çeşidinde izolat no Rs8 (Erciş' ten izole edilen), Toprak çeşidinde de izolat no Rs12 (Gevaş' tan

izole edilen) en yüksek virulanslık gösteren izolatlar olmuştur. Her iki çeşitte de en tahripkar izolatlar Erciş ilçesinden izole edilenler olmuştur. Test edilen bütün izolatlar kontrol grubuna göre bitkilerde yaş ve kuru ağırlıkta azalmaya, kök ve gövde uzunluklarında da kısalmaya sebep olmuştur. Hastalık şiddeti indeksine bakıldığında bazı izolatların daha yüksek değerler verdiği, özellikle Alsancak çeşidinde bu durumun daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Alsancak

Van Gölü Havzası' nda Domateslerden (*Solanum lycopersium*) İzole Edilen *Rhizoctonia solani* Kühn' nin Anastomosis Grupları ve Patojeniteleri

çeşidinde Rs8 nolu izolat en yüksek indeks değerinde (3.5) iken, Rs14 nolu izolat en düşük (0) değerdedir. Toprak çeşidinde ise Rs12 nolu izolat en yüksek hastalık indeksi (2.2) vermiş, Rs9, Rs15 ve Rs16 nolu izolatlara ise kontrol ile aynı değerde olmuşlardır. Değerlendirmeler sonucunda, *R. solani* izolatlara karşı Alsancak çeşidinin toprak çeşidine göre daha hassas olduğu belirlenmiştir. İnoküle edilen *R. solani* izolatlara bitkilerin köklerinden tekrar izole edilmiştir. Ankara'da yapılan bir çalışmada domateslerden

birçok başka patojenin yanısıra *R. solani*' de izole edilmiş, Joker, Gökçe ve Falcon domates çeşitlerinde yapılan patojenite testlerinde de patojen olduğu tespit edilmiştir (Ozan ve Maden, 2004). Yıldız ve Döken (2002), Aydın'da domateslerin kök ve kök boğazından yaptıkları izolasyonlarda *R. solani* elde ettiklerini ve bu izolatların hepsinin AG-4 olduğunu bildirmişlerdir. Bazı domates çeşitlerinde yapılan patojenite denemelerinde izolatların farklı reaksiyonlar verdiklerini belirtmişlerdir.

Çizelge 2: *Rhizoctonia solani* AG-4 izolatlarının Alsancak ve Toprak domates çeşitlerinin kök ve gövde uzunluğuna, yaş ve kuru ağırlığına etkisi ve hastalık şiddeti değerleri

İzolat No	Gövde Uzunluğu (cm)		Kök Uzunluğu (cm)		Bitki Yaş Ağırlığı (gr)		Bitki Kuru Ağırlığı (gr)		Hastalık Şiddeti*	
	Alsancak	Toprak	Alsancak	Toprak	Alsancak	Toprak	Alsancak	Toprak	Alsancak	Toprak
Rs1	36.3 c**	39.3 a	11.6 c	12 a	18.9 b	17.7bc	2.5 bc	2.4 b	1.5	1.6
Rs 2	40.3 b	31 c	15 a	9.3 b	22 a	13.1cd	3.4 a	1.8 d	1.3	2
Rs 3	33.6 c	30.3 c	12 c	10 ab	17.3 b	11.2 d	2.4 bc	1.8 d	1.8	1.3
Rs 4	42.5 a	40.3 a	16.5 a	10.3 a	18 b	17.8bc	2.3 c	2.3 b	1.5	1.6
Rs 5	43.3 a	40.3 a	14.6 ab	10.6 a	18 b	20 b	2.1 c	2.9 a	1	1
Rs 6	37.3 b	39.3 a	15.6 a	8.3 c	21.5 a	14.5 c	2.7 b	3.1 a	2.5	2
Rs 7	43.7 a	36.3 b	16.2 a	11.3 a	21.6 a	14.3 c	2.9 b	2 c	1.5	1.3
Rs 8	28.3 c	40.6 a	10.6 c	12.3 a	15.7 c	19 b	2.2 c	2.3 b	3.5	1.3
Rs 9	43 a	41.3 a	14 b	12 a	19.3 b	27.2 a	2.3 c	2.4 b	1	0
Rs 10	40.3 b	31.6 c	11.3 c	10.6 a	20.4 a	18.7 b	3.3 a	2.7 a	2.5	1
Rs 11	41 b	43.3 a	11.3 c	12.3 a	16.9 bc	18.5 b	1.8 d	2.8 a	1.8	1
Rs 12	37 b	33.8bc	10.5 c	9.3 b	15.6 c	16 bc	2 cd	1.5 d	2	2.2
Rs 13	30.6 c	35.6 b	9.7 d	10.7 a	16.8 bc	13.3 c	2 cd	1.5 d	3	1
Rs 14	40.6 b	39.6 a	12.5 bc	9.2 b	18.2 b	15.8bc	2.1 c	2 c	0	1
Rs 15	35.8 c	35.5 b	13.8 b	8.5 c	15.5 c	14 c	2.5 c	1.8 d	1.5	0
Rs 16	38.6 b	32.8bc	10.5 c	9.2 b	20.2 a	15.6bc	3 a	2.1 c	1	0
Kontrol	46.5 a	40 a	16.8 a	11 a	23.8 a	18.3 b	3.2 a	2.8 a	0	0

*: Hastalık şiddetinin belirlenmesinde 0-4 skalası kullanılmıştır.

** : Aynı sütun içerisinde aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki fark 0.05 seviyesinde önemli değildir.

SONUÇ

Rhizoctonia spp. birçok bitkide patojen olan, toprak kaynaklı, sklerot oluşturan ve mücadelesi çok zor olan bir fungustur. Domates bitkisinin toprağa yakın olan gövde kısımlarında, yaprak ve meyvelerinde nekrotik lezyonlar oluşturan *R. solani*, hem fide döneminde, hem de yetişkin dönemde ortaya çıkabilmektedir (Blancard, 2012). Çalışmanın yapıldığı yörede domates tarımı mevsim şartlarından dolayı geç başlamaktadır. İklim özellikleri sebebiyle zaten kısa süren vejetasyon periyodunda bir de

hastalıkların ortaya çıkması üreticiyi zor durumda bırakmaktadır. Genellikle, kimyasal uygulamalara başvurup bunların bilinçsiz kullanımı sonucunda üretici, hem ekonomik hem de çevresel sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Üreticinin mücadeleye başlamadan önce ürünündeki hastalığı tanıması gereklidir. *Rhizoctonia* türlerinin neden olduğu hastalıklar toprak kaynaklı olduğu için bu patojenlerde yanlış ilaç kullanımı çok görülmektedir. Bununla birlikte *Rhizoctonia* anastomosis gruplarında çoğunlukla konukçu bitkiye özelleşme olduğu için üreticiye münavebe önerildiğinde bitki

seçiminde bu durumun da dikkate alınması gerekmektedir. Bu nedenle patojenlerin tür, alt tür, anastomosis grup, ırk gibi özelleşmiş teşhislerinin yapılması böyle hastalıklarla mücadele yöntemlerini belirlerken son derece önemli olmaktadır. Yoğun domates yetiştiriciliği yapılan Van Gölü Havzası'nda kaliteli ve verimli domates elde etmek için *R. solani*'nin bitkilerde oluşturduğu tahribat göz önüne alınarak önlem alınması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2015-FBE-YL205 no'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2018. TÜİK., 2018 Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/Start.do> Erişim tarihi: 19.06.2018.
- Aksu F, 1984. Çubuk Kazası Sebzeliklerinde Biber, Domates ve Patlıcanda Hastalık Oluşturan Etmenlerin Türleri, Belirtileri ve Yayılışları Üzerinde Araştırmalar. A.Ü. Zir. Fak. Bitki Koruma Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Aşkın A, Katırcıoğlu YZ, 2008. Ankara ili Ayaş, Beypazarı ve Nallıhan İlçelerinde Domates Fideliklerindeki Çökerten Etmenlerinin Tespiti ve Patojenite Durumları. Bitki Koruma Bülteni, 48(2): 49-59.
- Aydın MH, Turhan G, Göre E, 2011. Determination of some antagonists efficiency on the viability and the formation of sclerotia of *Rhizoctonia solani* on potato tubers. – Anadolu J. of AARI 21(2): 29-38.
- Aydın MH, Turhan G, 2013. Patateste *Rhizoctonia solani*'ye karşı *Trichoderma* türlerinin etkinliği ve bazı fungusitlerle birlikte kullanılması. Anadolu Journal of Aegean Agricultural Research Institute, 23(1): 12-30.
- Barış M, Gürcan A, 1976. Ankara ve çevresindeki domates, biber ve patlıcan fideliklerinde *Rhizoctonia solani* (Kühn) ve *Pythium* spp. nin önemi ve patojenite durumu üzerine araştırmalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Diploma sonrası Yüksek Okulu İhtisas Tez Özetleri.
- Bayar HD, 2018. Antalya İli Kumluca İlçesi Örtüaltında Yetiştirilen Domateslerde Görülen Fungal Hastalıkların Tespiti. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Blancard D, 2012. Tomato Diseases: Identification, Biology and Control. A Colour Handbook, Second Edition, CRS Press, Barcelona, Spain.
- Boyras N, Karaca İ, 1987. Konya yöresinde çökertene yakalanan bazı sebze fidelerinin köklerinden izole edilen fungus genuslarının bulunuş oranları ve tanımları üzerine bir araştırma. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1(2):6-16.
- Bruehl GW, 1987. Soilborne plant pathogens. Macmillan, New York, 368: 191-193
- Buhur N, 2014. Aydın ilinde çeşitli kültür bitkilerinden elde edilen patojen *Rhizoctonia* spp. izolatlarının anastomosis gruplarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, 97, Aydın.
- Demir S, Akköprü A, Erdiç Ç, Turkmen O, Şensoy S, Kabay T, 2005. Reactions of Melon Landraces Grown in the Lake Van Basin to the Physiologic Races (Race 1 and Race 2) of *Fusarium oxysporum* f.sp melonis. European Journal Of Horticultural Science, vol.71, pp.91-95.
- Demirer Durak E, 2018. Anastomosis Groups, Pathogenicity and Biological Control of *Rhizoctonia* Species Isolated from Pepper (*Capsicum annuum* L.). Fresenius Environmental Bulletin, 27(6), 4198-4205.
- Demirci E, Döken MT, 1995. Anastomosis groups of *Rhizoctonia solani* Kühn and binucleate *Rhizoctonia* isolates from various crops in Türkiye. The Journal of Turkish Phytopathology 24(2): 57-62.
- Dixon GR, 1984. Vegetable crop disease, Macmillan, London.
- Jones JB, Stall RE, Zitter TA, 1991. Compendium of Tomato Diseases. The American Phytopathological Society, p. 9-25- 73pp.
- Kırbağ S, Parlak Y, 1996. Elazığ'da Yetiştirilen Bazı Sebzelerde Görülen Fungusların Tespiti ve Önemli Bulunanın Biyolojisi ve Savaşı Üzerine Araştırmalar, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8 (2), 69-81.
- Kırbağ S, Turan N, 2006. Malatya'da Yetiştirilen Bazı Sebzelerde Kök ve Kökboğazı Çürüklüğüne Neden Olan Fungal Etmenler. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18 (2), 159-164, 2006.
- Kuramae EE, Buzeto AL, Ciampi MB, Souza NL, 2003. Identification of *Rhizoctonia solani* AG 1-IB in lettuce, AG 4 HG-I in tomato and melon, and AG 4HG-III in broccoli and spinach, in Brazil. European journal of Plant Pathology, 109, 391-395.

- Muyolo NG, Lipps PE, Schmitthenner AF, 1993. Reactions of dry bean, lima bean, and soybean cultivars to *Rhizoctonia* root and hypocotyl rot and web blight. *Plant Disease*, 77, 234-238.
- Ogoshi A, 1975. Grouping of *Rhizoctonia solani* Kühn and their perfect stages. *Review Plant Protection Research*, 8, 93-103.
- Ogoshi A, 1987. Ecology and pathogenicity of anastomosis and intraspecific groups of *Rhizoctonia solani* Kühn. *Ann Rev. Phytopathology*, 25: 125-143.
- Ozan S, Maden S, 2004. Ankara ili domates ekiliş alanlarında solgunluk ve kök ve kökboğazı çürüklüğüne neden olan fungal hastalık etmenleri. *Bitki koruma bülteni* 2004, 44 (1-4):105-120 ISSN 0406-3597.
- Ozan S, 2005. Ankara İli Domates Ekiliş Alanlarında Görülen Fungal Hastalıkların Tespiti (Yüksek Lisans Tezi, basılmış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Ozan S, Aşkın A, 2006. Orta Anadolu Bölgesi Örtüaltı Sebze Alanlarında Görülen Fungal Hastalıklar Üzerine Çalışmalar. *Bitki Koruma Bülteni* 46 (1-4): 65-75.
- Parmeter JR, Sherwood Jr, RT, Platt WD, 1969. Anastomosis grouping among isolates of *Thanatephorus cucumeris*. *Phytopathology*, 59, 1270-1278.
- Sharon M, Kuninaga S, Hyakumachi M, Naito S, Sneh B, 2008. Classification of *Rhizoctonia* spp. using rDNA-ITS sequence analysis supports the genetic basis of the classical anastomosis grouping. *Mycoscience*, 49, 93-114.
- Şensoy S, Demir S, Türkmen Ö, Erdiñ Ç, Demirer Durak E, 2012. Variation in the Reaction of Lake Van Basin Melon Genotypes to *Fusarium oxysporum* f. sp. *melonis*. *International Journal of Agriculture and Biology*, 14, 1024-1026.
- Taheri P, Tarighi S, 2010. Riboflavin induces resistance in rice against *Rhizoctonia solani* via jasmonate-mediated priming of phenylpropanoid pathway, *Journal of Plant Physiology* :167 (3), pp. 201-208.
- Tezcan H, Demir S, 1996. Van İlinin Kavun Yetiştirilen Topraklarında *Fusarium* Türlerinin ve *Macrophomina phaseolina* (Tassi) Goid'nın Mevcudiyeti ve İnokulum Yoğunlukları. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, cilt.6, ss.159-163.
- Tuncer G, Erdiller G, 1990. The identification of *Rhizoctonia solani* Kühn anastomosis groups isolated from potato and some other crops in Central Anatolia. *J. Turk. Phytopath.* 19(2): 89-93.
- Willett, HJ, Wong JAL, 1980. The biology of *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia trifoliorum* and *Sclerotinia minor* with emphasis on specific nomenclature, *Botanical Review*, 46: 101-165.
- Yalçın O, 1978. Ege Bölgesi'nde Domates tarımı yapılan sahalarda görülen domates solgunluğu kompleksinde fungal etmenlerin katkısı üzerinde araştırmalar. *Bornova Bölge Zir. Müc. Arast. Enst. İzmir* 64s.
- Yıldırım E, 2017. Samsun İli Örtüaltı Sebze Yetiştirilen Alanlarda *Rhizoctonia* spp.'ne Ait Fungusların Anastomosis Gruplarının, Karakteristik Özelliklerinin ve Patojenitelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yıldız M, Yıldız F, Delen N, 1991. Türkiye'de Sera Domateslerinde Kök Hastalıkları Etmenlerinin Saptanmasına Yönelik Çalışmalar. VI. Türkiye Fitopatoloji Kongresi, 7-11 Ekim 1991, 183-186 s., İzmir.
- Yıldız A, 1999. Aydın İli Domates Alanlarında Görülen Toprak Kaynaklı Fungal Hastalık Etmenleri, Yaygınlık Durumu ve Bazı Domates Çeşitlerinin Bu Etmenlere Karşı Reaksiyonlarının Belirlenmesi Üzerine Çalışmalar. ADÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü. 98 s.
- Yıldız A, Döken MT, 2002. Anastomosis group determination of *Rhizoctonia solani* Kühn (Teleomorph: *Thanatephorus cucumeris*) isolates from tomatoes grown in Aydın, Turkey and their disease reaction on various tomato cultivars. *J. Phytopathology*, 150:526-528.
- Yücel S, 1994. Akdeniz bölgesi örtüaltı sebze alanlarında görülen fungal hastalıklar. *Bitki Koruma Bülteni*, 34: 23-34.

Population Dynamics of *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) [Lepidoptera: Gelechiidae] With Different Traps Types in Open Areas of Şanlıurfa Province, Turkey

Abdurrahman AZLI¹, Çetin MUTLU^{2*}

ABSTRACT: Tomato is an important crop in Turkey, which is grown in greenhouses as well as in open fields. Tomato leafminer [*Tuta absoluta* (Meyrick, 1917)] is a serious pest of tomato production in the country. The residues of greenhouse tomato are thrown in nearby fields, which could result in significant populations of the pest. However, limited work has been done to assess the population dynamics of the pest in the fields adjacent to greenhouse or open field tomato production areas in Turkey. Therefore, the current study was conducted to determine the population dynamics of the pest in open fields near tomato production areas in Şanlıurfa province, Turkey during 2014-2015. Three different trap types (delta, water + pheromone and ferolite) were established in three different fields in the Harran plain of the province. The traps were established during the month of May and monitoring was continued until January. The pest population was monitored weekly during the whole study period. The population density of the pest reached to the highest level during September, and a continuous decline was noted afterward. The highest average number of adults trapped by ferolite traps were 278 adult week⁻¹, whereas delta traps caught the lowest number of the adults (60 adult week⁻¹). The water pheromone traps also collected similar number of adults (79 adult week⁻¹) to delta traps. Overall, ferolite trap type exhibited higher efficacy in trapping and monitoring the adults compared to the rest of the trap types included in the study. The current study reveals that tomato residues could result in significant populations of the pest in the adjacent fields, which could negatively affect other crops. Therefore, the residues must be managed properly to avoid the pest outbreaks in adjacent areas of tomato production. Moreover, ferolite traps could be used effectively to manage the pest in tomato production areas.

Keywords: *Tuta absoluta*, population monitoring, Ferolite, delta, water pheromone trap

¹ Abdurrahman AZLI (Orcid ID: 0000-0001-7076-4397), Harran University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Plant Protection, Şanlıurfa, Turkey

² Çetin MUTLU (Orcid ID: 0000-0003-4962-5506), Harran University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Şanlıurfa, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Çetin MUTLU, e-mail: cetinmutlu21@hotmail.com

This study is a part of Master thesis of Abdurrahman AZLI. The article was presented as an oral paper at the International Erciyes Agriculture, Animal & Food Sciences conference held on 24-27 April 2019 in Kayseri.

INTRODUCTION

Tomato, *Lycopersicon esculentum* (L.) is one of the economically important vegetable crops and widely cultivated in the world. It is among the highly consumed and traded products in the world (Hanson et al., 2001; Singh et al., 2014). It is grown in many countries of the world in open areas and greenhouses. Tomato is grown in open fields and greenhouses in many regions of Turkey which have suitable climatic conditions for its production. Turkey ranks 4th globally in terms of tomato production, whereas occupies first position in the export of tomato sauce and fresh tomato (FAO, 2014). The southeastern Anatolia region has 15% share in the tomato production of Turkey. Şanlıurfa is situated in southeastern Anatolia region whose share in the tomato production of the region has increased considerably with the increase of irrigated areas. Tomato was produced on 4.232 hectares with 231.000 tons production during 2018 in Şanlıurfa province. (TÜİK, 2019). Several diseases, pests and weeds are the major harmful factors that negatively affect tomato production in Turkey. Of these factors, harmful insect species exert the highest negative consequences to tomato production in the country. More than 70 pest species are known to infest tomato crop, whereas Whitefly (*Bemisia tabaci* Genn.) (Hemiptera: Aleyrodidae), Leaf gallery fly (*Liriomyza trifolii* Burgess) (Diptera: Agromyziidae), Red spider (*Tetranychus cinnabarinus* (Boisd) (Acari: Tetranychida) and tomato leafminer (*Tuta absoluta*) (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) are regarded as the major pests of the crop (Uygun et al., 1998). However, leafminer is the most important pest species that threatens tomato cultivation globally (Lopez, 1991; Desneux et al., 2010; Guillemaud et al., 2015).

Tomato leafminer (*Tuta absoluta*) is a very destructive and hard to control pest of tomato (Lopez, 1991; Picanço et al., 1998; Desneux et

al., 2010; Guillemaud et al. 2015). The pest originates in South America, from where it spread to Mediterranean region, continental Europe, the Middle East and Africa. Currently, it is a serious threat for tomato production in Europe, Africa and several Asian countries such as India and China and Turkey (Souza et al., 1983; Desneux et al., 2011; Kalleshwaraswamy et al. 2015). *Tuta absoluta* has evolved resistance to several pesticides due to continuous use of pesticides with the same mode of action. *Tuta absoluta* could also feed on several solanaceous species including eggplant, pepper, tobacco, potato and many more (Moore, 1983; Salazar and Araya, 1997; Siqueira et al., 2000; Salazar and Araya, 2001; Siqueira et al., 2001). This insect feeds on almost every part of the plant and forms galleries while feeding on the plant's inner tissues (Lopez, 1991; Souza et al., 1992; Miranda et al., 1998). Thus, it can cause plant mortality and is costly and difficult to control with chemical sprays.

The pest was first recorded in Turkey during 2009 from tomato production areas of Urla district in İzmir province (Kılıç, 2010). The pest was then reported from Kumluca district of Antalya province which is famous for greenhouse farming in Turkey during 2010 (Erler et al., 2010). The pest has a high damage potential; therefore, spread in a short period of time and became the main pest in open field and greenhouse tomato cultivation areas. Even if intensive pesticides are applied by using various pesticides against pests, the damage can be seen in tomato fruits (Moore, 1983). In recent years, damage up to 100% has been observed in open field and green house tomato production areas in the Harran plain of Şanlıurfa province.

Chemical control method used to manage the pest in greenhouses and open tomato production areas is not enough to control of the pest (unpublished field observation). The use of modern techniques as well as a conscious pest

control program is mandatory for economic agricultural production. Selection of appropriate control method and time is the most important factor in the integrated control principles. *Tuta absoluta* is managed in southeastern Anatolia region by cultural, chemical, biological and biotechnical control methods (Anonymous, 2008).

It is a common practice in greenhouse production areas of Turkey to throw the tomato crop residues in adjacent areas for the sowing of succeeding crop. These residues could harbor the pest, which could shift to other crops. In recent years, use of sexually attractive traps against various pests has been increased considerably within the scope of biotechnical control. Of the sexually attractive traps, delta, water + pheromone and ferolite trap types are extensively used. As these traps used to attract harmful adults, some studies have been conducted in both open fields and greenhouses in Turkey and other countries and different results have been obtained. However, there is no

study on the effectiveness of sexually attractive traps in open areas adjacent to tomato areas. This study was carried out between 2014-2015 in order to determine the population dynamics and correct trap type (Delta, water + pheromone and Ferolite) for population follow-up and effective biotechnical control of *T. absoluta* in open areas outside the tomato production area in Şanlıurfa province.

MATERIALS AND METHODS

Experimental site description

The current study was conducted in Karaali and Tuzlaca villages situated in the Harran plain of Şanlıurfa province, Turkey. Three different fields were selected in these villages adjacent to greenhouse tomato production areas and different traps were installed in the selected fields for population dynamics studies. The geographic coordinates of field 1, 2 and 3 were 37.0016 °N, 39.166472 °S, 37.007581 °N, 39.169422 °S and 37.004621 °N, 39.160936 °S, respectively (Figure 1).



Figure 1. Location of different study sites in Şanlıurfa province, Turkey included in the experiment

Trap types

Three different trap types, i.e., delta, water + pheromone and ferolite (light + pheromone) were used in the current study. The traps were

suspended in the selected fields at specific heights according to the recommendations of various earlier studies. The traps were suspended in the selected fields on 14.05.2014. A minimum

500-meter distance was maintained between the selected fields. The traps were suspended in three replications and at least 50-meter isolation distance was maintained between the replications. Delta-type traps were suspended at 1.5 meter above the soil. Water + pheromone trap and ferolite traps were suspended 0.6 meter above the soil. The first pest count was conducted two days after the suspension date of the traps.

Determination of Population Dynamics of *Tuta absoluta*

For data collection presence of *T. absoluta* was detected first by following the traps and then regular pest counts were made at one-week interval until the termination of the experiment. The pheromone capsules used in the traps were replaced with new ones every 4 weeks considering the effect of hot weather and adverse effects of climatic conditions. The replaced old

capsules were removed from the study area to prevent any negative consequence. After weekly counts, water + pheromone trap and ferolite type traps were cleaned and prepared again. Delta type traps were replaced with new ones after counting every week. When replacing the adhesive plate, the pheromone capsule was removed with a spatula and taken into the new adhesive plate.

The site and traps were checked every 2 days from the beginning of the study until termination of the experiment to avoid any negative conditions that would affect the study. The experiment was terminated on 30.01.2015 as no adults of the pests were detected. In addition, daily average temperature and relative humidity values were recorded with the help of Climate meter (HOBO) installed on the selected fields and is represented in Figure 2.

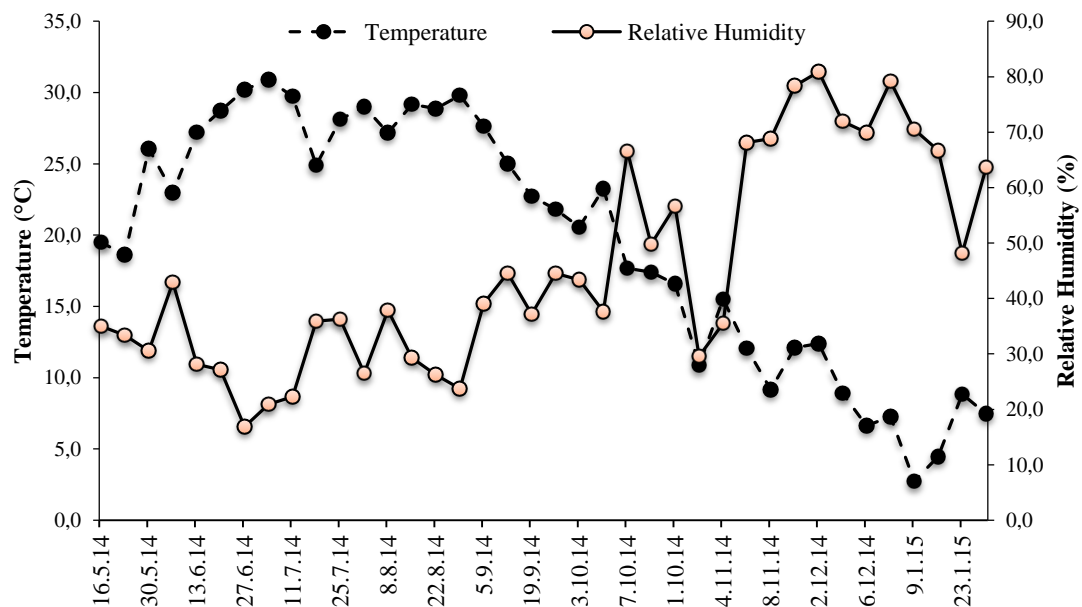


Figure 2. Climatic conditions (temperature and relative humidity) prevailing at the study sites during the experiment

Statistical analysis

The data collected on number of adults trapped by each trap were analyzed by one-way analysis of variance (ANOVA) (Steel et al.,

1997). Normality in the data was tested prior to ANOVA, which indicated a non-normal distribution. Therefore, data were arcsine transformed to meet the normality assumption of

ANOVA. Means of trap types were grouped according to 95% significance level using least significant difference test. Statistical analysis was performed on SPSS (version 21.0) computer program (IBM, 2012). Graphical representation of the periodic climatic and pest count data was accomplished by using Microsoft Excel program.

RESULTS AND DISCUSSION

The population density started to increase in July when average temperature and relative humidity were 28.4 °C and 28.9%, respectively in all study sites. Similarly, the temperature and

relative humidity in August were 28.8 °C and 28.7%, respectively. The first pest count in the traps was done on 16.05.2014 in order to determine the initiation of pest outflow. While no adult was caught by delta type trap, 11 adults were caught by water + pheromone trap during first count. One week after the first count, 7 adults were caught by delta trap. Ferolite type traps were suspended on 13.06.2014 due to in the delivery of traps. Therefore, the first pest count in ferolite traps one week after the suspension and 186 adults were recorded during the first count (Figure 3).

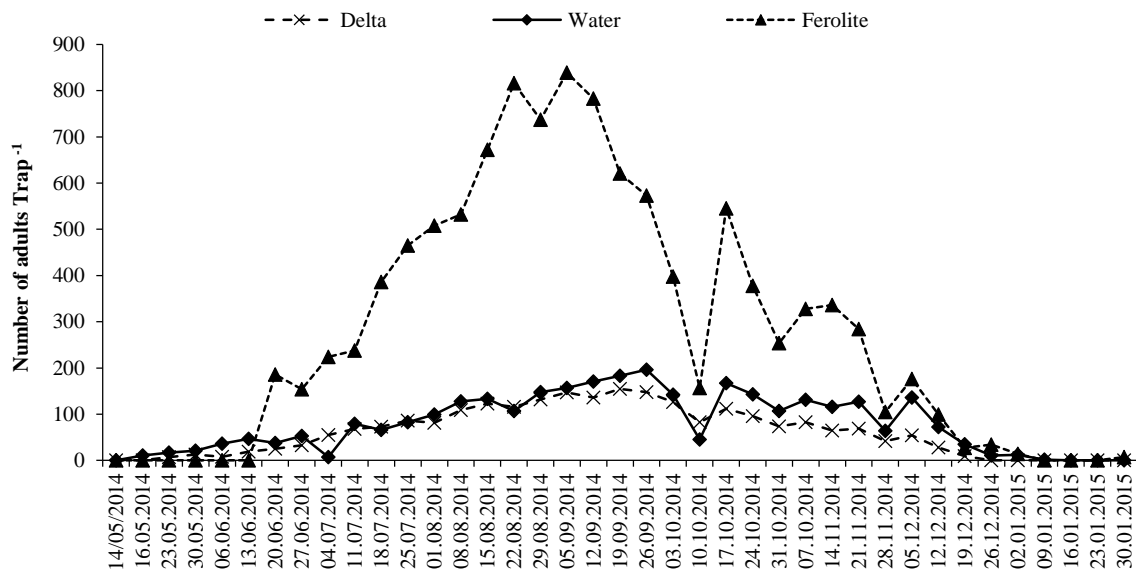


Figure 3. The number of insects trapped by different trap types at first study site

The population density of tomato leafminer increased with time, reached to the highest level and then started declining. Two different peaks of the highest density of tomato leafminer were observed for field 1 for delta trap. The first peak with 147 adults week⁻¹ was noted on 05.09.2014, whereas the second peak with 155 adults week⁻¹ on 19.09.2014. Similarly, two different peaks were observed for water + pheromone trap. The first peak with 133 adults week⁻¹ was noted on 15.08.2014, while the second peak with 196 adults week⁻¹ was

observed on 26.09.2014. In the ferolite traps, the first and second peak with 816 and 839 adults week⁻¹ was recorded on 22.08.2014 and 05.09.2014, respectively (Figure 3).

In the second field 9 and 21 adults were caught by delta and water + pheromone traps, respectively during first count. However, due to late suspension and first pest count of ferolite traps, 96 adults were caught during the first pest count. The highest population density was noted during September in field 2. Similar to field 1, two different peaks of population density were

noted for each trap type in field 2 with ferolite trap as an exception where only one peak was recorded. The first and second peak in delta type trap with 157 and 176 adults week⁻¹ was recorded on 29.08.2014 and 19.09.2014, respectively. Likewise, the first and second peak in the water + pheromone trap was noted on 01.08.2014 and 12.09.2014 with 173 and 248 adults week⁻¹,

respectively. The only peak in ferolite trap was observed on 19.09.2014 with 856 adults week⁻¹ (Figure 4). Sudden fluctuations were observed in the population density during the monitoring period. These fluctuations were the result of overflow problem in water + pheromone and ferolite trap due to heavy rainfall (Figure 4).

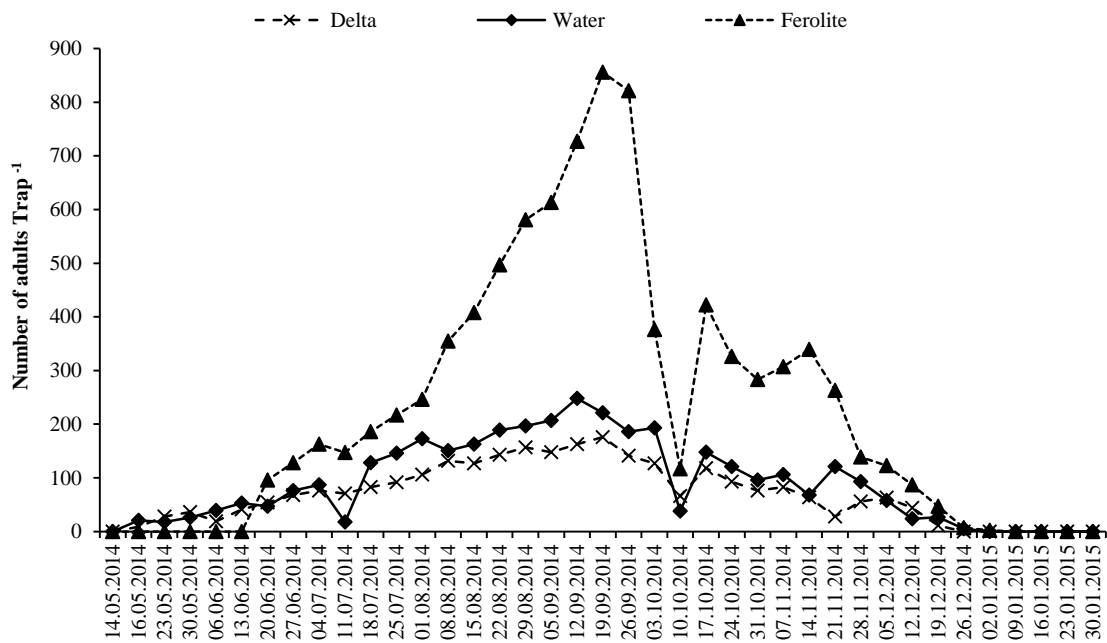


Figure 4. The number of insects trapped by different trap types at second study site

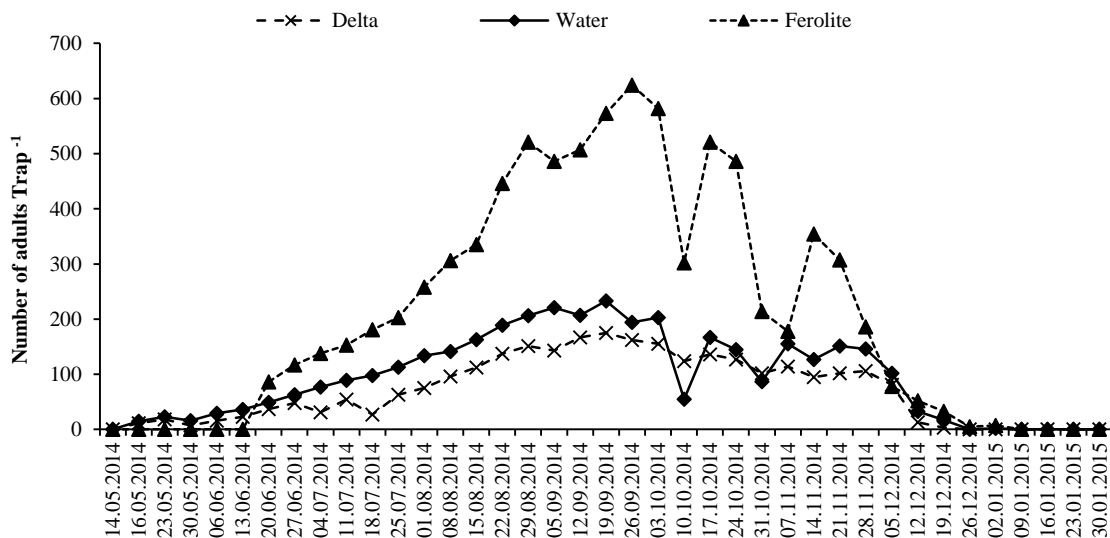


Figure 5. The number of insects trapped by different trap types at third study site

Regarding field 3, 11 and 15 adults were caught by delta and water + pheromone traps during the first count. Similarly, ferolite traps caught 86 adults during the first pest count because of late suspension and delay in the first pest count. Two different population density peaks were noted for each trap type in field 3. The first and second peak of delta type trap was observed on 29.08.2014 and 19.09.2014 with 151 and adults week⁻¹. Similarly, first and second peak for water + pheromone trap was noted on 05.09.2014 and 19.09.2014 with 211 and 233 adults week⁻¹, respectively. Likely, the first and second peak of ferolite traps was recorded on 29.08.2014 and 26.09.2014 with 521 and 624 adults week⁻¹, respectively (Figure 5).

The population density reached to the highest-level during September and then a constant decline was noted in field 3. The sudden fluctuations in the population density were also recorded in field 3 which were attributed to heavy rainfall-induced overflow in the traps.

The data of weekly pest counts was analyzed to know which trap type caught the highest number of adults. The results indicated that ferolite trap caught the highest number of tomato leafminer adults compared to the rest of the trap types included in the study. Delta and water+ pheromone traps caught statistically similar number of adults (Table 1).

Table 1. Efficacy of different trap types against *Tuta absoluta* adults at three different study sites

Trap type	Number of adults trapped trap ⁻¹		
	Field 1	Field 2	Field 3
Delta	60.89 ± 8.21 a	69.20 ± 8.62 a	69.51 ± 9.51 a
Water + Pheromone	79.23 ± 9.80 a	89.53 ± 12.08 a	94.51 ± 12.19 a
Ferolite	278.87 ± 43.25 b	227.66 ± 38.74 b	211.25 ± 33.16 b

Any two means sharing the same letter within a column or a row are statistically non-significant (P>0.01)

Significant population density of tomato leafminer was noted in open areas adjacent to tomato fields in the studied region. The pest population reached to the highest-level during September. It was observed that the average temperature and relative humidity varied between 20-30 °C and 35-45% during the peak density period (Figure 2). Bayram et al. (2017) also reported similar results as of current study. The highest (163) number of *T. absoluta* adults trap⁻¹ were observed in Diyarbakır province during July when temperature and relative humidity were 31.7 °C and 18.3%, respectively. Similarly, the second highest number of adults trap⁻¹ were noted during August where temperature and relative humidity were 32.9 °C and 18.7%, respectively (Bayram et al., 2017).

A continuous increase in the population density of tomato leafminer was noted in the

current study, which reached to the highest level during September and then started declining. Significant differences were noted among different trap types for number of adults caught at different intervals. Overall, ferolite trap caught higher number of tomato leafminer adults compared to the rest of the trap types included in the study. Several studies from Turkey as well as other parts of the world have reported similar results as of current study. For example, Filho et al. (2000) reported that pheromone trap caught 869 adults trap⁻¹ from tomato crop cultivated in open areas. However, Ferrara et al. (2001) reported a lower number of adults (201) caught by pheromone trap and an increase in the number of adults caught trap⁻¹ was reported with increasing pheromone dose. Similarly, Aksoy and Karaca (2015) recorded 351-483 adults week⁻¹ from open field and green house tomato

cultivation areas, respectively from Uşak province.

In Adana province, pheromone traps caught 869 individuals trap⁻¹ from open field tomatoes (Portakaldalı et al., 2013). In another study conducted in open-field tomato production areas in Şanlıurfa in 2010-2011, the highest number of individuals caught by pheromone traps were 370 to 978 (Mamay and Yanık, 2012). Özkan et al. (2017) also reported similar results as of current study from Konya province of Turkey where pheromone traps caught 640 and 626 adults week⁻¹, whereas ferolite type traps caught approximately twice adults, i.e., 1250 and 1525 adults week⁻¹ as of pheromone traps. Furthermore, ferolite traps have been reported as more effective than pheromone traps as they attract both male and female individuals.

The first adult appeared during the second week of May in the traps, whereas population density reached its highest-level during September and October though it decreased from time to time. Similarly, Mamay and Yanık (2012) reported first adult flight of tomato leafminer during first week of May in sexually attractive pheromone traps. The population density reached the highest-level during July, August, September and October.

One of the most important reasons of continuous increase in population density of tomato leafminer during summer despite negative environmental and climatic conditions is the fact that climatic conditions are suitable for the development of the pest in greenhouses. Thus, the pest spreads from the greenhouses to open fields, which increases population density. Similarly, Karut et al. (2011) reported an increase in the population density of the pest in greenhouses from the end of May as temperature starts to increase in greenhouses.

CONCLUSION

The population density of tomato leafminer the greenhouses situated in the study

area, i.e., Karaali village of Şanlıurfa province increases significantly after the harvest of tomato crop as producers do not use any precautionary measures against tomato leafminer in greenhouses after the production season ends in June and July. Moreover, keeping residues in the greenhouses instead of disposing off further increases the population density of tomato leafminer in the greenhouses. It is thought proper disposal of plant residues would prevent the increase of tomato leafminer by preventing the transition from greenhouses to open field tomato fields. Furthermore, ferolite traps could be used to manage the pest in greenhouses as well as open areas of tomato production.

REFERENCES

- Aksoy A, Karaca İ, 2015. Uşak İlinde Yoğun Domates Yetiştiriciliği Yapılan Alanlarda (Hatıplar ve Koyunbeyli) Sera ve Açık Alan Koşullarında Domates Yaprak Galeri Güvesinin Popülasyon Gelişimi. Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences, 19(3): 80-84.
- Anonymous, 2008. Zirai Mücadele Teknik Talimatları. Cilt: 3. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü (TAGEM), Ankara, 332 s.
- Bayram Y, Duman M, Buyuk M, Mutlu C, 2017. Efficiency of pheromone water traps and life cycle of *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) in Diyarbakir Province, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 26: 531-538.
- Desneux N, Wajnberg E, Wyckhuys KA, Burgio G, Arpaia S, Narváez-Vasquez CA, Nicolas Cabrera JG, Ruescas DC, Tabone E, Frandon J, Pizzol J, Poncet C, Cabello C, Urbaneja A, 2010. Biological invasion of European tomato crops by *Tuta absoluta*: ecology, geographic expansion and prospects for biological control. Journal of pest science, 83(3): 197-215.

- Desneux N, Luna M. G, Guillemaud T, Urbaneja A, 2011. The invasive South American tomato pinworm, *Tuta absoluta*, continues to spread in Afro-Eurasia and beyond: the new threat to tomato world production. *Journal of Pest Science*, 84(4): 403-408.
- Erlor F, Can M, Erdoğan M, Ateş AO, Pradier T, 2010. New record of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) on greenhouse-grown tomato in Southwestern Turkey (Antalya). *Journal of Entomological Science*, 45(4): 392-393.
- FAO, 2014. Food and Agriculture Organization, food and agriculture data, <http://www.fao.org/faostat/en/#home> (Date of access: 05 April 2019).
- Ferrara FA, Vilela EF, Jham GN, Eiras ÁE, Picanço MC, Attygalle AB, Salvatos Frighetto, RTS, Meinwald J, 2001. Evaluation of the synthetic major component of the sex pheromone of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). *Journal of Chemical Ecology*, 27(5): 907-917.
- Filho MM, Vilela EF, Jham G, Nattygalle A, Svatoš A, Meinwald J, 2000. Initial Studies of Mating Disruption of the Tomato Moth, *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) Using Synthetic Sex Pheromone. *Journal of Brasil Cemical Society*, 11: 621-628.
- Guillemaud T, Blin A, Le Goff I, Desneux N, Reyes M, Tabone E, Tsagkarakou A, Niño L, Lombaert E, 2015. The tomato borer, *Tuta absoluta*, invading the Mediterranean Basin, originates from a single introduction from Central Chile. *Scientific reports*, 5: 8371.
- Hanson P, Chen JT, Cou CG, Morris R, Opena RT, 2001. Tomato production. *Asian Vegetable Research and Development Center (AVRDC)*, 62: 8-9.
- Kalleshwaraswamy C M, Murthy M S, Viraktamath CA, Kumar NK, 2015. Occurrence of *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) in the Malnad and Hyderabad-Karnataka Regions of Karnataka, India. *Florida Entomologist*, 98(3): 970-972.
- Karut K, Kazak C, Döker İ, Ulusoy MR, 2011. Pest status and prevalence of tomato moth *Tuta absoluta* (Meyrick 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) in tomato growing greenhouses of Mersin. *Turkish Journal of Entomology*, 35(2): 339-347.
- Kılıç T, 2010. First record of *Tuta absoluta* in Turkey. *Phytoparasitica*, 38 (3): 243-244.
- Lopez E, 1991. Polilla del tomate: Problema crítico para la rentabilidad del cultivo de verano, *Empresa y Avance Agrícola*, 1: 6-7.
- Mamay M, Yanik E, 2012. Determination of adult population development of Tomato leafminer [*Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)] in tomato growing areas in Şanlıurfa. *Turkish Bulletin of Entomology*, 2(3): 189-198.
- Miranda MMM, Picanço M, Zanuncio JC, Guedes RNC, 1998. Ecological life table of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). *Biocontrol Science and Technology*, 8: 597-606.
- Moore JE, 1983. Control of tomato leafminer (*Scrobipalpula absoluta*) in Bolivia. *Tropical Pest Management*, 29: 231-238.
- Özkan Z, Ünlü L, Ögür E, 2017. Comparison of the Efficiency of Pheromone and Pherolite Traps Used Against Tomato Moth (*Tuta absoluta* Meyrick) in Greenhouse Tomato Growing. *Harran Journal of Agricultural and Food Science*, 21(4): 394-403.
- Picanço MC, Leite GLD, Guedes RNC, Silva EA, 1998. Yield loss in trellised tomato affected by insecticidal sprays and plant spacing. *Crop Protection* 17: 447-452.

- Portakaldalı M, Öztemiz S, Kütük H, 2013. Population monitoring of *Tuta absoluta* Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) and its natural enemies in open field tomatoes cultivation in Adana. Journal of Agricultural Faculty of Bursa Uludag University, 27(2): 45-54.
- Salazar ER, Araya JE, 1997. Detección de resistencia a insecticidas en la polilla del tomate. Simiente 67:8-22.
- Salazar ER, Araya JE, 2001. Respuesta de la polilla del tomate, *Tuta absoluta* (Meyrick), a insecticidas en Arica. Agricultura Técnica, 61: 429-435.
- Singh T, Singh N, Bahuguna A, Nautiyal M, Sharma VK, 2014. Performance of Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) hybrids for growth, yield and quality inside polyhouse under mid hill condition of Uttarakhand. American Journal of Drug Discovery and Development, 4: 202-209.
- Siqueira HAD, Guedes RN, Fragoso DB, Magalhães LC, 2001. Abamectin resistance and synergism in brazilian populations of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). International Journal of Pest Management, 47: 247-251.
- Siqueira HAD, Guedes RN, Picanço MC, 2000. Insecticide resistance in populations of *Tuta absoluta* (Lepidoptera:Gelechiidae). Agricultural and Forest Entomology, 2: 147-153.
- Souza JC, Reis PR, de Padua Nacif A, Gomes JM, Salgado LO, 1983. Controle da traça-do-tomateiro. Histórico, reconhecimento, biología, prejuízos e controle. Belo Horizonte, Brazil: Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, 15
- Souza JC, Reis PR, Salgado LO,1992. Traça Do Tomateiro: Histórico, Reconhecimento, Biología, Prejuízos E Controle. EPAMIG. Boletim Técnico, 57: 32p.
- Steel, RG, Torrie JH, Dickey DA, 1997. Principles and procedures of statistics: A biological approach. McGraw-Hill., 663 p.
- TÜİK, 2019. The Statistical Institute of the Republic of Turkey, Vegetal production statistics. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Date of access: 21 June.2019).
- Uygun N, Ulusoy MR, Başpınar H, 1998. Sebze Zararlıları. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Genel Yayın No:213, 168 s, Adana-Türkiye.

Breeding and Cannibalism Behaviours of Captive *Coronella austriaca* (Colubridae) in a Terrarium

İbrahim UYSAL¹, Çiğdem GÜL^{2*}, Murat TOSUNOĞLU²

ABSTRACT: Cannibalism involves consuming all or part of another individual of the same species as food. Consuming the same species, or showing cannibalistic behaviour is common in reptiles, especially in snake species. The captured female *Coronella austriaca* of the Colubridae family was kept in captivity for two months in the terrarium. The female sample fed on one of the offsprings after ovoviviparous delivery. In the following observations it was determined that one of the juvenile individuals fed on another juvenile with similar size. The objective of this study is to provide information about the breeding and cannibalistic behaviour of *Coronella austriaca* under captivity.

Key words: *Coronella austriaca*, Cannibalism, Maternal cannibalism

Kaptivite Altındaki *Coronella austriaca* (Colubridae) Türünde Üreme ve Yamyamlık Davranışı

ÖZET: Sürüngen türleri içerisinde özellikle yılan türlerinde kanibalizm yani aynı türe ait bireylerin yenmesi yaygın durumdur. Çalışmada yakalanan Colubridae familyasına ait olan dişi *Coronella austriaca* bireyi iki ay süre ile teraryumda tutulmuştur. Dişi bireyin ovovivipar doğumunun ardından, ebeveynin yavrularla ve yavruların da kendi arasındaki kanibalizm davranışları gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma *Coronella austriaca* türünde üreme ve kanibalizm davranışı ile ilgili bilgiler vermektir.

Anahtar Kelimeler: *Coronella austriaca*, Kanibalizm, Maternal Kanibalizm

¹ İbrahim UYSAL (Orcid ID: 0000-0001-9790-9541), Health Services Vocational School, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17100, Çanakkale, Turkey, e-mail: uysalibrahim@windowslive.com.

² Çiğdem GÜL (Orcid ID: 0000-0001-9790-9541), Murat TOSUNOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-9790-9541), Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Çiğdem GÜL, e-mail: gulcigdem@comu.edu.tr

A part of this study was presented as a poster in the "ISEEP-2017 VIII. International Symposium on Ecology and Environmental Problems (12-15 Eylül 2017) and published in the congress book as an abstract text.

Geliş tarihi / Received: 11.02.2019
Kabul tarihi / Accepted: 15.06.2019

INTRODUCTION

Cannibalism is an important and common behaviour affecting population structure, living conditions, competition, resources and behaviour of individuals (Polis, 1981; Polis and Myers, 1985; Mitchell, 1986; Göçmen et al., 2008). Age, size, sex, density of conspecifics, available food, degree of relatedness and other factors all may influence the occurrence and the magnitude of cannibalism to various degrees (Fox, 1975; Polis, 1981). In most species of reptiles, cannibalism appears to occur opportunistically as a by-product of normal predatory behaviour (Polis and Myers, 1985).

Maternal cannibalism involves the consumption of offspring by the female parent and can be further categorized as either the consumption of non-viable offspring (eggs, undeveloped ova or stillborn neonates) or of living offspring (Mocino-Deloya et al., 2009). Maternal cannibalism has been described from a number of animal species, including numerous reptiles (Huff, 1980; Polis and Myers, 1985; Kevles, 1986; Somma, 1989; Somma, 2003; Mitchell and Groves, 1993; Lourdais et al., 2005). Many reptile species where males protect eggs, sometimes they consume some of the eggs they protect (Rohwer, 1978; Petersen and Marchetti, 1989; Thomas and Manica, 2003). Eggs and newborns are rich in nutrients (Polis, 1981; White, 1991; Speake et al., 2003). Postnatal females weaken and take several weeks to heal. For this reason, the ingestion of especially non-living offspring may provide energy to the female, but also help restore the body's muscular system (Lourdais et al., 2005).

Cannibalism is more common in reptiles, especially in snakes (Mitchell, 1986; Mori and Moriguchi, 1988). In nature, cannibalism is especially frequent among fossorial snakes and *Ophiophagus* snakes (Gasc, 1994). The cannibalism behaviour in *Clelia*, *Malpolon*, *Bungarus* and *Ophiophagus* genera has been

reported (Saint-Girons, 1994). *Dolicophis jugularis* may also possess potential cannibalistic behaviour (Göçmen et al., 2008). Lisicic et al. (2011) observed and photographed that *Hierophis gemonensis* species ate the same species of similar size during field study. Mienis (1986) reported cannibalism among juveniles of the genus *Coluber jugularis* in Israel.

Coronella austriaca, lives in meadows, on stony slopes and in bushy landscapes along forest edges. They move slowly, calmly and are nonvenomous and harmless. They usually feed on lizard species, small birds and rodents, from the family of Colubridae, which are about 75 cm in length (?). Backside ground colour may be in light brown tones and occasionally close to red. There are darker sparse and scattered lines on the back than the ground colour. On the sides of the head, there is a dark stripe that runs from the nostrils to the neck (Tosunoğlu et al., 2017).

The aim of this study is to provide general information and observations about the breeding and cannibalistic behaviour of *Coronella austriaca* under captivity.

MATERIALS AND METHODS

The female individual of *Coronella austriaca* was caught using the snake stick in the rocky habitat with sparse vegetation around Tödürge-Sivas (Turkey) (37S380627; UTM: 4412834; elevation: 1313 m) on 09.07.2014 (Figure 1). The captured specimen was kept under semi-captivity for 2 months in the terrarium, measuring 50x70 cm, prepared in accordance with the habitat requirements of the species. Body length measurements of female and offsprings were performed with Mitutoyo digital calliper and weight measurements were made with precision scales. The images of the offsprings and cannibalism were recorded with a digital camera. Samples were included in the collection of Çanakkale Onsekiz Mart University Zoological Museum.



Figure 1. Localities of *Coronella austriaca* specimens.

RESULTS AND DISCUSSION

The total body length of the female *Coronella austriaca* specimen was 52.5 cm and head + body length was 45 cm respectively. Specimen was fed with a small lizard for 8 days. This ovoviviparous specimen produced 7 offsprings approximately after one month of captivity. The weight and body measurements of the offsprings immediately after birth are given in

Table 1. The mean weight of the offsprings was 6.32 g, mean total body length was 176.3 mm, head length was 8.21 mm and head + body length was measured as 144.74 mm, respectively. *Tenebrio molitor* (mealworm) was placed in the terrarium and the offsprings were fed regularly. Cannibalistic behaviour started 35 days after birth where one offspring consumed another and the mother fed on one of the offspring 42 days after birth (Figures 2-3).

Table 1. The mean weight and body measurements of the offsprings

Offsprings	Weight (gr)	Total body length (mm)	Head length (mm)	Head + body length (mm)
1. Offspring	6.154	176	8.70	139.46
2. Offspring	6.407	175	8.87	128.46
3. Offspring	5.923	174	7.24	148.88
4. Offspring	6.454	176	7.52	143.05
5. Offspring	6.633	175	7.83	147.32
6. Offspring	6.374	183	8.45	153.66
7. Offspring	6.303	175	8.86	152.36
Mean	6.321	176.3	8.21	144.74



Figure 2. Maternal cannibalism



Figure 3. Cannibalism among juvenile individuals

Göçmen et al. (2008) reported cannibalism records of *Dolicophis jugularis*. He determined that cannibalistic behaviour was common for this species and that hunger could be the stimulating factor for this behaviour.

Martinez et al. (2006) studied, male and female *Vipera latastei* samples in the same terrarium and observed that the mother who gave birth to 5 offsprings first consumed the adult male and then gave birth to 2 more offsprings. During the field study, they found that the juvenile *Vipera latastei* feeds on juvenile *Coronella austriaca* with the same size. The same researchers reported that a small male individual was a stimulant for cannibalistic behaviour for the mother after birth in the terrarium, whereas *Coronella austriaca* was a potential prey in its natural environment.

Lourdais et al. (2005) suggested that the maternal cannibalism in *Epicrates cenchria maurus* of Boidae family is used to recycle wasted energy and reduce the time required for recovery from pregnancy. Mocino-Deloya et al. (2009) found that importance of maternal cannibalism in rattlesnakes, and suggest stronger support for the maternal recovery hypothesis than for the parental care hypothesis.

CONCLUSION

Cannibalism is an important behaviour that influences competition for resources and spouse selection (mating?), population structure, life

history and habitat preferences of species. Mitchell (1986) suggested that cannibalistic individuals might suffer from a flaw in same species of recognizing mechanisms. If this phenomenon exists, it is possible to explain the occurrence of cannibalism in some species more often than others. It is stated by Heinen and Abdella (2005) that experimental studies focused on understanding the factors and mechanisms underlying cannibalism in reptile species will be more enlightening.

This study provides information about the breeding and cannibalistic behaviour of *Coronella austriaca* under captivity. Although they were fed in captivity, maternal cannibalism of *Coronella austriaca* was observed and it was determined for the first time that the juveniles fed on each other.

REFERENCES

- Fox LR, 1975. Cannibalism in natural populations. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 6:87-106.
- Gasc JP, 1994. Predation and nutrition. In: R. Bauchot (ed.), *Snakes A Natural History*, pp. 108– 121, Sterling, New York.
- Göçmen B, Werner YL, Elbeyli B, 2008. Cannibalism in *Dolichophis jugularis* (Serpentes: Colubridae): More than Random. *Current Herpetology*, 27(1): 1–7.

- Heinen JT, Abdella JA, 2005. On the advantages of putative cannibalism in American Toad tadpoles (*Bufo a. americanus*): Is it active or passive and why? *American Midland Naturalist*, 153: 338–347.
- Huff T, 1980. Captive propagation of the Subfamily Boinae with emphasis on the genus *Epicrates*. In: SSAR Contributions to Herpetology No 1: Reproductive Biology and Diseases of Captive Reptiles (Ed. by J.B. Murphy & J.T. Collins), pp. 125–134. Lawrence, Kansas: Society for the Study of Amphibians and Reptiles.
- Kevles B, 1986. *Females of the Species: Sex and Survival in the Animal Kingdom*. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press.
- Lisicic D, Pocanic P, Lovric V, Derezanin L, Tadic Z, 2011. A case of cannibalism in *Hierophis gemonensis*: preying on conspecific adult. *Hyla*, 2: 35–36.
- Lourdais O, Brischoux F, Shine R, Bonnet X, 2005. Adaptive maternal cannibalism in snakes (*Epicrates cenchria maurus*, Boidae). *Biological Journal of the Linnean Society*, 84, 767–774.
- Martinez Freiria F, Brito JC, Lizana Avia M, 2006. Ophiophagy and cannibalism in *Vipera latastei* Boscá, 1878 (Reptilia, Viperidae). *Herpetological Bulletin*, 96: 26–28.
- Mienis HK, 1986. Cannibalism in a juvenile large whip snake, *Coluber jugularis asianus*, in Israel. *Zoology in the Middle East*, 1: 88–90.
- Mitchell JC, 1986. Cannibalism in reptiles: a worldwide review. *SSAR Herpetological Circulars*, 15: 1–37.
- Mitchell JC, Groves JD, 1993. Intraspecific oophagy in reptiles. *Herpetological Review*, 24: 126–130.
- Mocino-Deloya E, Setser K, Pleguezuelos JM, Kardon A, Lazcano D, 2009. Cannibalism of nonviable offspring by postparturient Mexican lance-headed rattlesnakes, *Crotalus polystictus*. *Animal Behaviour*, 77: 145–150.
- Mori A, Moriguchi H, 1988. Food habits of the snakes in Japan: a critical review. *Snake*, 20: 98–113.
- Petersen CW, Marchetti K, 1989. Filial cannibalism in the cortez damselfish *Stegastes rectifraenum*. *Evolution*, 43: 158–168.
- Polis GA, 1981. The evolution and dynamics of Intraspecific predation. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 12: 225–251.
- Polis GA, Myers CA, 1985. A survey of intraspecific predation among reptiles and amphibians. *Journal of Herpetology*, 19: 99–107.
- Rohwer S, 1978. Parent cannibalism of offspring and egg raiding as a courtship strategy. *American Naturalist*, 112: 429–440.
- Saint-Girons MC, 1994. Snakes' enemies. In: R. Bauchot (ed.) *Snakes A Natural History*. pp. 172–181. Sterling, New York.
- Somma LA, 1989. Oophagous behavior in 'brooding' prairie skinks, *Eumeces septentrionalis*. *Herpetological Review*, 20, 3–4.
- Somma LA, 2003. Parental behavior in lepidosaurs and turtles: source addendum. *Bulletin of the Chicago Herpetological Society*, 38, 65–76.
- Speake BK, Thompson MB, Thacker FE, Bedford GS, 2003. Distribution of lipids from the yolk to the tissues during development of the water python (*Liasis fuscus*). *Journal of Comparative Physiology B*, 173: 541–547.
- Thomas LK, Manica A, 2003. Filial cannibalism in an assassin bug. *Animal Behaviour*, 66: 205–210.
- Tosunoğlu M, Gül Ç, Uysal İ, 2017. Çanak kale Amfibi ve Sürüngenleri. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, ISBN: 9786058290617, pp. 1–71.
- White HB, 1991. Maternal diet, maternal proteins and egg quality. In: Deeming DC, Ferguson MWJ, eds. *Egg incubation: its effects on embryonic development in birds and reptiles*. Cambridge: Cambridge University Press, 1–15.

Scrophulariaceae (Sıracautugiller) Familyasına Ait Erzincan'a Özgü Bazı Türlerin Polen Morfolojileri

Halil BABÜR^{1*} Ali KANDEMİR²

ÖZET: Bu çalışmada *Scrophulariaceae* familyasına ait Erzincan'a özgü endemik bazı türlerin polen morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak polen morfolojileri çalışılmıştır. Çalışmada *Scrophularia erzincanica*, *Scrophularia fatmae*, *Verbascum leiocarpum*, *Verbascum ozturkii* türlerinin polen büyüklükleri, polen tipleri, polen şekilleri, polen ornamentasyonları ve apertür yapıları incelenmiştir. *Scrophularia* türlerine ait çalışmada; her iki türün polen büyüklükleri orta ve polen tipleri trikolpattır. İki türün polen şekilleri birbirine yakın olmakla beraber *Scrophularia erzincanica* türünde subprolate, *Scrophularia fatmae* türünde ise perprolate olarak tespit edilmiştir. Ornamentasyonların ise sırası ile verrucate ve reticulat olduğu belirlenmiştir. *Verbascum* türlerine ait çalışmada ise; çalışılan iki türünde polenlerinin orta büyüklükte, polen şeklinin *Verbascum leiocarpum*'da sferodial, *Verbascum ozturkii*'de subprolate olduğu, polen tiplerinin trikolpat, ornamentasyonlarının reticulat olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan türlere ait bulgular değerlendirildiğinde *Scrophularia* türlerinde polen morfolojilerin taksonların ayırımında kullanılması için yeterli olmadığı, *Verbascum* türlerinin ise polen tipinde farklılıklar gösterdiği bu bağlamda taksonların ayırt edilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Erzincan, polen, *Scrophularia*, SEM, *Verbascum*

Pollen Morphologies of Some Species Native to Erzincan Belonging to the Family Scrophulariaceae

ABSTRACT: In this study, pollen morphology of some endemic species belonging to *Scrophulariaceae* family and their distribution limited to Erzincan was studied by using Scanning Electron Microscope (SEM). Pollen sizes, pollen types, pollen patterns, pollen ornaments and apertures structures of *Scrophularia erzincanica*, *Scrophularia fatmae*, *Verbascum leiocarpum*, *Verbascum ozturkii* were investigated. In both *Scrophularia* species pollen size is medium and pollen types tricolpat. Although pollen form of two species is close to each other, *Scrophularia erzincanica* was found to be subprolate and in *Scrophularia fatmae* it was perprolate. Ornamentations were determined as verrucate and reticulat respectively. In the study of *Verbascum* species; In the two types studied, it was found that the pollen size was medium-sized, the pollen shape was spherodial in *Verbascum leiocarpum*, the subprolate was *Verbascum ozturkii*, the pollen types were tricolpate and their ornamentations were reticulate. When the findings of the studied species are evaluated, it is thought that pollen morphologies in *Scrophularia* species are not enough to be used in the differentiation of taxa, and *Verbascum* species shows differences in pollen type and it can be used in distinguishing taxa in this context.

Keywords: Erzincan, pollen, morphology, *Scrophularia*, SEM, *Verbascum*

¹ Halil BABÜR (Orcid ID: 0000-0002-8551-0530), Erzurum Milli Eğitim Müdürlüğü, Hasan Basri Anadolu İmam Hatip Lisesi, Erzurum, Türkiye

² Ali KANDEMİR (Orcid ID: 0000-0003-1902-9631), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Erzincan, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Halil BABÜR, e-mail: hbabur24@gmail.com

Bu çalışma Halil BABÜR'ün yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Erzincan doğal bitkiler açısından ülkemizin önde gelen bölgeleri arasında yer alır. Büyük oranda jeolojik yapıdan kaynaklanan bu zenginlik çok sayıda endemik türün bölgede yayılış gösterebilmesini sağlamaktadır. Bu endemik türlerden bir kısmı yöreye özgüdür. Literatüre göre Erzincan'a özgü takson sayısı 49'dur (Kandemir ve ark., 2015). Erzincan'a özgü bitki taksonlarının önemli bir kısmının popülasyonları ve ildeki dağılımları analiz edilerek IUCN kategorileri güncellenmiştir (Kandemir, 2015).

Türkiye Bitkileri Listesi'ne göre Türkiye'de *Scrophularia* cinsine ait 80 (Uzunhisarcıklı, 2012), *Verbascum* cinsine ait hibritlerdahi 377 takson (Karavelioğlu, 2012) doğal olarak yayılış göstermektedir. Yapılan literatür çalışmasına göre bugüne kadar *Verbascum* ve *Scrophularia* cinslerine ait taksonlar üzerine diğer morfolojik ve anatomik özellikler ile birlikte polen morfolojilerinin yer aldığı münferit çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte sadece polen morfolojilerini konu edinmiş belli başlı çalışmalar şu şekildedir. İnceoğlu ve Karamustafa (1977) tarafından Ankara ve çevresinde yayılış gösteren 6 *Verbascum*, 2 *Scrophularia* türünün polenlerini ışık mikroskobu kullanarak Pehlivan ve ark. (2008) 30; Öztürk ve ark. (2018) 6 *Verbascum* türünün polen morfolojilerini SEM kullanarak incelemişlerdir. Ayrıca, Karavelioğulları (2004), Türkiye *Verbascum*'larından 30 taksonun polen morfolojileri üzerine araştırmalarda bulunmuştur. Bu çalışmaların hiçbirisinde Erzincan'a özgü *Scrophularia* ve *Verbascum* türlerinin polen morfolojilerine ilişkin bir çalışma yapılmamıştır. Türkiye'de doğal yayılışa sahip *Scrophularia* ve *Verbascum* taksonlarının sayısı ve endemizm oranının yüksekliği dikkate alındığında bu cinslerin türleri ile ilgili palinolojik çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir.

Bugüne kadar Erzincan'a özgü türlerin dağılımı ve tohum-meyve kabuğunun yüzeyine ilişkin morfolojik çalışmalar olmasına karşın, bu

taksonların polen morfolojilerine ilişkin herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Herbaryumunda bulunan ve Erzincan'a özgü *Scrophularia erzincanica* R.Mill. (Sürek Sıracaotu), *Scrophularia fatmae* Kandemir&İlhan (Dağ güzeli), *Verbascum leiocarpum* Murb.(Gürbüz Sığırkuyruğu) ve *Verbascum ozturkii* Karavel., Uzun H. & S. Çelik (Öztürk Sığırkuyruğu) türlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak polen morfolojileri çalışılmıştır. *Scrophularia fatmae* türü dışında kalan diğer türlerin polen morfolojileri ilk kez bir çalışmaya konu olmuştur.

Yapılan bu çalışma ile, *Verbascum* ve *Scrophularia* türlerinin polen özellikleri ile ilgili bilgi eksikliğinin giderilmesine katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmanın materyalini Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Herbaryumu'nda muhafaza edilen Erzincan'a özgü bitki koleksiyonlarından alınan polen örnekleri oluşturmaktadır. Herbaryum materyallerinden bitkiye en az zarar verilerek olgun çiçekler bir zarf içine alınmıştır. Çiçek örneği alınan herbir herbaryum materyali toplayıcı numarası ile birlikte kaydedilmiştir. Elde edilen stamenler hassas ve bütünlüğü bozulmayacak şekilde lam üzerinde ezilmiştir. Ezilen stamenler cımbız yardımıyla tutularak yapışkan bant bulunan stablar üzerine temas ve dökme yöntemiyle polenleri alınmıştır. Bir kısmında ezilme yapılmadan polenler stablar üzerine silkelenecek şekilde dökülmüştür.

Hazırlanan materyaller Saçtırma (Sputter) cihazında vakumlanarak altınla kaplanmıştır. Altınla kaplanan materyallerin SEM çekimleri Atatürk Üniversitesi Merkez Laboratuvarı olarak kurulan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Zeiss marka Sigma 300 model elektron mikroskobunda yapılmıştır.

Ortalama 5-8kw'lık güçle taramaları yapılmıştır ve dijital olarak bilgisayar ortamına resimleri aktarılmıştır. SEM görüntüsüne göre türlere ait polenlerin morfolojik özelliklerine ilişkin terminoloji için Aytuğ(1967), Simpson(2012) ile Punt ve ark.(2006)'nın eserlerinden yararlanılmıştır.

İncelediğimiz türlerin morfolojilerinde polenlerin büyüklüğü, şekli, tipi, apertürü ve ornamentasyonu dikkate alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

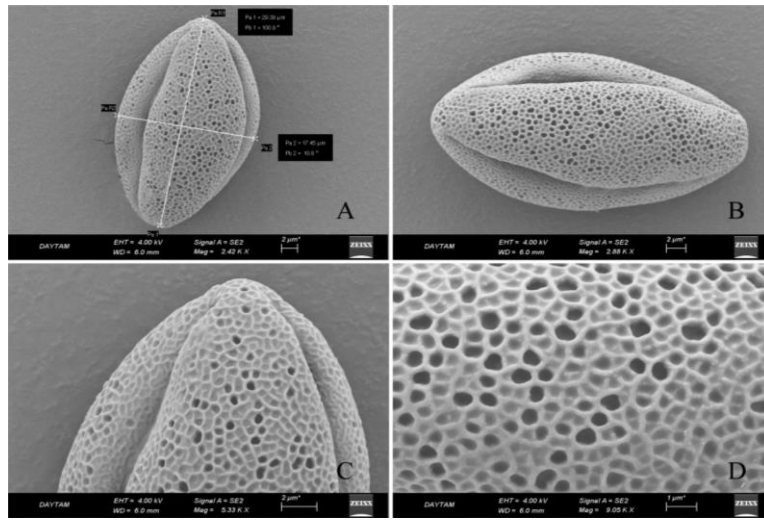
Scrophularia erzincanica / Sürek Sıracaotu,

Polen büyüklüğü: Orta büyüklükte – (20-35 µm),

Polen şekli: Subprolate

Apertür: Trikolporat

Ornamentasyonu: Verrukate



Şekil 1. *Scrophularia erzincanica* türüne ait SEM fotoğrafları: A-B Polenin genel görünüşü, C-D Polenin yüzey ornamentasyonu

<p><i>Scrophulariafatmae</i>/ Dağ güzeli, Polen büyüklüğü: Orta büyüklükte – (20-35 µm) Polen şekli: Perprolate Apertür: Trikolpat Ornamentasyonu: Retikulat</p>	<p><i>Verbascumleiocarpum</i>/ Gürbüz Sığırkuyruğu, Polen büyüklüğü: Orta büyüklükte – (15-20µm) Polen şekli: Sferoidal Apertür: Trikolporat Ornamentasyonu: Retikulat</p>
<p>Şekil 2. <i>Scrophularia fatmae</i> türüne ait SEM fotoğrafları: A-B. Polenin genel görünüşü, C. Polenin yüzey ornamentasyonları D. Polenin apertürü</p>	<p>Şekil3. <i>Verbascum leiocarpum</i> türüne ait SEM fotoğrafları: A-C. Polenin genel görünüşü, D. Polenin yüzey ornamentasyonu</p>

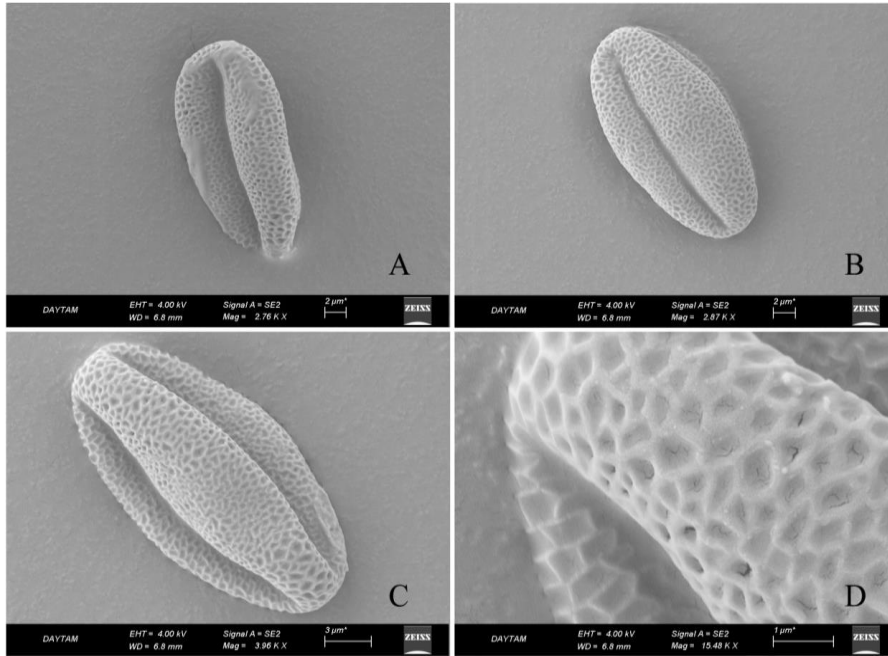
***Verbascum ozturkii* / Öztürk Sığırkuyruğu,**

Polen büyüklüğü: Orta büyüklükte – (20-35 µm)

Polen şekli: Subprolate

Apertür: Trikolporat

Ornamentasyon: Retikulat



Şekil 4. *Verbascum ozturkii* türüne ait SEM fotoğrafları: A-C. Polenin genel görünüşü, D. Polenin ornamentasyonu

Erzincan'a özgü türlerden birisi de *Scrophularia fatmae* türüdür. Türün bilim dünyasına tanıtıldığı çalışmada (Kandemir ve ark., 2014) polen morfolojisi incelenmiş, inceleme sonucunda polen şeklinin küresimsi, yüzey ornamentasyonunun ağsı ve polenlerin trikolporat olduğu belirtilmiştir. Polen büyüklüğü hakkında bir bilgi verilmemiştir. Bu çalışmada ise polen büyüklüğünün orta büyüklükte – (20-35 µm) olduğu görülmüştür.

Bulgulara göre hem *Scrophularia erzincanica* hem de *Scrophularia fatmae* türlerinde polen büyüklüğü orta ve polen tipleri trikolpatır. İki türün polen şekilleri birbirine yakın olmakla beraber *Scrophularia erzincanica* türünde subprolate, *Scrophularia fatmae* türünde ise perprolate olarak tespit edilmiştir. Ornamentasyonları ise sırası ile verrukat ve retikulat olduğu görülmüştür. Ülkemizde *Scrophularia* türlerine ait polen morfoloji çalışmaları oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalardan

birinde *Scrophularia clematidifolia* ve *S. scopolii* var. *nusairiensis* taksonlarının polen morfolojileri karşılaştırılmıştır (Uzunhisarcıklı ve ark.,2017). Çalışmaya göre *Scrophularia clematidifolia* türünün polen özelliklerinin *S. scopolii* var. *nusairiensis* ile benzer olduğu vurgulanmış ve her ikisinde de polen büyüklüklerinin orta büyüklükte, polen tiplerinin trikolpat, polen şekillerinin suprolate olduğu, ornamentasyonlarının ise retikulat olduğu belirtilmiştir. Bu bağlamda *S. erzincanica* ve *S. fatmae* türlerinin genel polen özelliklerinin *Scrophularia clematidifolia* ve *S. scopolii* var. *nusairiensis* taksonlarına benzediği görülmektedir. Sonuç olarak *Scrophularia* cinsine ait türlerde genel polen morfolojilerinin birbirine yakınlık gösterdiği anlaşılmaktadır. Cinsine ait türler arasında genel polen özellikleri yerine detaylı polen araştırmalarına ihtiyaç duyulduğu söylenebilir. Ukrayna *Scrophularia* türleri ile yapılan bir çalışmada (Tsybalyuk,

2010) türlerin polenlerinin 3-colporate, prolat, sferoidal ve oblat-sferoidal olduğu belirtilmiş, *Scrophularia erzincanica* ve *Scrophularia fatmae* türlerinde olduğu gibi orta büyüklükte olduğu rapor edilmiştir. Polenlerin ornamentasyonu da retikulattır. Bu çalışma sonunda *Scrophularia* cinsinde polen morfolojilerinin subseksiyon düzeyinde taksonları ayırabildiği vurgulanmaktadır.

Verbascum türlerine ait çalışmada; çalışılan iki türünde polen büyüklüğünün orta büyüklükte, polen şeklinin *Verbascum leiocarpum*'da sferoidal, *Verbascum ozturkii*'de subprolate olduğu, polen tiplerinin trikolpat, ornamentasyonlarının retikulat olduğu tespit edilmiştir.

Türkiye'de bazı *Verbascum* türleri palinolojik yönden incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan birinde Öztürk ve arkadaşları (2018) tarafından 6 *Verbascum* türünün polenleri incelenmiştir. Çalışmada polen şekillerinin prolat, subprolat, prolate-sferoidal ve oblat-sferoidal olduğu belirtilmiştir. Türlerin polen ornamentasyonlarının ise *Verbascum leiocarpum* ve *Verbascum ozturkii*'de olduğu gibi retikulat olduğu görülmüştür.

Türkiye *Verbascum* türlerinin polen morfolojilerine ilişkin en kapsamlı çalışma Pehlivan ve arkadaşları (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 30 taksona ait polenler incelenmiş, inceleme sonunda polenlerin genellikle radyal simetrik, isopolar, oblat-sferoidal'dansferoidal, trikolpat'a kadar değiştiği, ornamentasyonun ise retikulat olduğu belirtilmiştir. Bu bulgular *Verbascum leiocarpum* ve *Verbascum ozturkii* türleri ile benzerlik göstermektedir.

Al-Hadeethy ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada Irak *Verbascum* taksonları ile ilgili 30 farklı örnek incelenmiş, polenlerin orta büyüklükte oldukları vurgulanmış, polenlerin çoğunun subprolat, prolat, sferoidal ve prolat olduğu rapor edilmiştir. Polen özelliklerinin türler arasındaki ayırmadan ziyade

tür altı kategorileri belirlemede yararlanılabileceği ifade edilmiştir.

SONUÇ

Verbascum ve *Scrophularia* türlerinin polen morfolojilerine ilişkin yapılan çalışmalar irdelendiğinde polen morfolojilerinin tür düzeyinden daha çok üst kategorilerin belirlenmesinde uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada incelenen dört tür dikkate alındığında *Scrophularia* türlerinde polen özelliklerinin birbirine benzer, *Verbascum* türleri arasındaki farklılıkların daha belirgin olduğu görülmektedir. Ülkemizde bu cinslere ait polen morfolojileri bakımından daha sağlıklı bir değerlendirme yapabilmek için tür üstü gruplara dâhil olan çok sayıda taksonun incelenerek değerlendirilmesi gerekmektedir. Zira literatür incelemesi sonunda her iki cinse ait Türkiye türlerinin önemli bir kısmının palinolojik yönden incelenmemiş olduğu görülmektedir.

Erzincan'a özgü Scrophulariaceae familyasına ait başka taksonlarda bulunmaktadır. *Verbascum calycosum*, *Verbascum alyssifolium*, *Verbascum tuna-ekimii*, *Veronica montbretii* (günümüzde Plantaginaceae familyası içinde değerlendirilmektedir). Bu taksonların polenleri ile ilgili yapılacak ayrıntılı çalışma familya'nın Erzincan'daki çeşitliliğinin yorumlanmasına katkıda bulunacaktır. Asmat ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi familyanın farklı cinslerini ihtiva eden türlerin bir arada değerlendirilmesi polen özelliklerinin familya içindeki durumunu yorumlama bakımından önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

- Al-Hadeethi M. A. H, Al-Mashhadani A, Al-Khesraji T. O, Barusurux S, Aljewari H, vd. 2014. Pollen morphology of *Verbascum* L. (Scrophulariaceae) in Northern and Central Iraq. Bangladesh J. Plant Taxon. 21(2): 159-165.
- Asmat T, Khan M A, Ahmed M, Zafar M, Manzoor F, vd. 2011. Pollen Morphology of Selected Species of Scrophulariaceae of District Dir Upper. Journal of Medicinal Plants Research, 5 (28): 6423-6428.

- Aytuğ B, 1967. Polen Morfolojisi ve Türkiye'nin Önemli Gynospermleri Üzerinde Palinolojik Araştırmalar. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Barusruş, Hazım Al-Jewarı vd. 2014. Pollen Morphology of *Verbascum* L. (Scrophulariaceae) In Northern And Central Iraq. Bangladesh J. Plant Taxon, 21(2): 159-165.
- İnceoğlu Ö, & Karamustafa F, 1977. The Pollen Morphology of Plants in Ankara Region IV. Scrophulariaceae. Ankara Üniversitesi Basımevi, 133-144.
- Kandemir A, İlhan V, Korkmaz M, & Karacan S, 2014. *Scrophularia fatmae* (Scrophulariaceae): Doğu Anadolu Bölgesi'nden sıra dışı yeni bir Sıracaotu (*Scrophularia* L.) türü. Bağbahçe Bilim Dergisi, 1 (1): 11-17.
- Kandemir A, Sevindi C, Korkmaz M. ve Çelikoğlu Ş, 2015. Erzincan (Türkiye)'a Özgü Endemik Bitki Taksonlarının IUCN Tehdit Kategorileri. Bağ Bahçe Bilim Dergisi, 2(1): 43-65.
- Karavelioğulları FA, 2004. Türkiye *Verbascum*'ları A Grubu Revizyonu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-6.
- Karavelioğulları FA, 2012. *Verbascum* L. Türkiye Bitkileri Listesi. ANG Vakfı ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul, 850-870.
- Al-Hadeethy M, Al-Mashhadani A, Al-Khesraji T, Pınar S, Akgül G, Tuğ G N, 2003. Palinoji Laboratuvar Klavuzu. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner sermaye işletmesi yayınları, No: 66, Ankara.
- Öztürk A, Güney K B, Bani B, Güney K, Karavelioğulları FA vd. 2018. Pollen Morphology of Some *Verbascum*(Scrophulariaceae) Taxa in Turkey. Phytotaxa, 333(2): 209-218.
- Pehlivan S, Baser B, ve Karavelioğulları F A, 2008. Pollen Morphology of The Genus *Verbascum* L. (Group A) in Turkey Biological Diversity and Conservation, 1(2): 1-24.
- Pınar NM, Akgül G, ve Tuğ GN, 2003. Palinoloji Laboratuvar Kılavuzu. Ankara Üniversitesi Döner Sermaye işletmesi Yayınları, Ankara.
- Punt W, Hoen PP, Blackmore S, Nilsson S & Le Thomas A, 2007. Glossary of Pollen and Spore Terminology. RevPalaeobotPalyno 143: 1-81.
- Simpson MG, 2012. Palinoloji, Bitki Sistematiği. (Çeviri Editörü: Zeki Aytaç, Çeviri Editör Yardımcısı: Bahar Kaptaner İğci). Nobel Yayınları, Ankara, 561-571.
- Tsymbalyuk Z M, 2010. Pollen Morphology of The Genus *Scrophularia* L.(Scrophulariaceae s. str.) InThe Flora of Ukraine. Ukrainian Botanical Journal, 67 (2): 261-272.
- Uzunhisarcıklı E, 2012. *Scrophularia* L. Türkiye Bitkileri Listesi. ANG Vakfı ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul, 845-850.

Rumex crispus Extract Exerts Anti-Diabetic Properties in Streptozotocin-Induced Diabetes in Rats

Özgen ÇELİK¹, Evren KOÇ^{1*}

ABSTRACT: *Rumex crispus* is a natural, wild plant that grows spontaneously on riverside and wet meadows, and has been used for centuries in alternative medicine. In the present study, the effects of *R. crispus* on body weights, fasting blood glucose levels, plasma lipid profile, liver enzyme activities and antioxidant system were investigated in streptozotocin (STZ) induced diabetic rats. The animals were divided into 4 groups. Group I: control; group II: 3 mg kg⁻¹ *R. crispus*; group III: 50 mg kg⁻¹ Streptozotocin (STZ)-induced diabetes; group IV: 50 mg kg⁻¹ STZ-induced diabetes + 3 mg kg⁻¹ *R. crispus*. It was found that *R. crispus* extract reduced diabetes-related weight loss and blood glucose levels 10 days after the formation of diabetes. At the end of 14-day treatment period, HDL cholesterol (HDL-C) levels significantly decreased (P<0.01) while triglyceride, LDL cholesterol (LDL-C) and VLDL cholesterol (VLDL-C) levels increased in *R. crispus* supplemented diabetic rats (P<0.001). The levels of alanine aminotransferase (ALT) and aspartate aminotransferase (AST) were significantly increased in response to *R. crispus* (P<0.001). Total antioxidant status (TAS) significantly decreased and total oxidant status (TOS) increased in diabetic group; however, in response to *R. crispus* treatment, TAS significantly increased and TOS decreased relative to control group (P<0.001, for both). Supplementation of *R. crispus* extract shows anti-diabetic properties in rats and might have a clinical potential for diabetic individuals.

Keywords: Diabetes, lipid profile, liver enzymes, oxidative status, *Rumex crispus*

Rumex crispus Ekstraktı Sıçanlarda Streptozotosin ile Oluşturulan Diyabette Anti-Diyabetik Özellikler Gösterir

ÖZET: *Rumex crispus*, nehir kenarı ve ıslak çayırlarda kendiliğinden yetişen ve alternatif tıpta yüzyıllardır kullanılan doğal, yabani bir bitkidir. Bu çalışmada, streptozotosin (STZ) aracılığıyla diyabet oluşturulan sıçanlarda *R. crispus*'un canlı ağırlıkları, açlık kan glukoz seviyeleri, plazma lipid profili, karaciğer enzim aktiviteleri ve antioksidan sisteme etkileri araştırıldı. Hayvanlar 4 gruba ayrıldı. I. grup: kontrol; II. grup: 3 mg kg⁻¹ *R. crispus*; grup III: 50 mg kg⁻¹ Streptozotosin (STZ) ile diyabet oluşturulan grup; grup IV: 50 mg kg⁻¹ STZ ile diyabet oluşturulan + 3 mg kg⁻¹ *R. crispus* uygulanan grup şeklinde belirlendi. *R. crispus* ekstraktının, diyabet oluşumundan 10 gün sonra diyabete bağlı ağırlık kaybını ve kan glikoz seviyesini azalttığı tespit edildi. 14 günlük uygulama süresinin sonunda, *R. crispus* uygulanan diyabetik sıçanlarda trigliserit, LDL kolesterol (LDL-C) ve VLDL kolesterol (VLDL-C) düzeyleri artarken (P<0.001), HDL kolesterol (HDL-C) seviyeleri anlamlı derecede azaldı (P<0.01). Alanin aminotransferaz (ALT) ve aspartat aminotransferaz (AST) seviyeleri, *R. crispus*'a cevaben önemli ölçüde artmıştır (P<0.001). Diyabetik grupta total antioksidan seviye (TAS) anlamlı derecede azalırken, total oksidan seviyenin (TOS) artış gösterdiği belirlendi. Bununla birlikte, *R. crispus* tedavisine cevap olarak, TAS anlamlı şekilde artmış ve TOS kontrol grubuna göre azalmıştır (her ikisi için de P<0.001). *R. crispus* ekstraktının takviyesi, sıçanlarda anti-diyabetik özellikler gösterir ve diyabetik bireyler için klinik bir potansiyele sahip olabilir.

Anahtar Kelimeler: Diyabet, lipit profili, karaciğer enzimleri, oksidatif durum, *Rumex crispus*

¹ Özgen ÇELİK (Orcid ID: 0000-0001-7819-5598), Evren KOÇ (Orcid ID: 0000-0002-0022-9433), Kafkas University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Bioengineering, Kars, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Evren KOÇ, e-mail: evrenkoc@hotmail.com.tr

This study is a part of Özgen ÇELİK's master thesis.

INTRODUCTION

Diabetes mellitus is one of the common health problems associated with the development of disorders in the carbohydrate, lipid and protein metabolisms. Due to hyperglycemic condition in diabetes, glycation and lipid peroxidation may lead to diabetes associated complications (Nawale et al., 2006; Aouacheri et al., 2015). Oxidative stress is a condition developing from formation of free radicals which target to stay stable through matching the electrons with proteins, lipids and cellular DNA. Imbalance of oxidant/anti-oxidants in favor of free radicals leads to oxidative stress which is known as the major cause of oxidative damage of biological molecules (Shiwani et al., 2012). Increased oxidative stress results from increased free radicals and impaired anti-oxidant defense system (Aouacheri et al., 2015). Diabetes is the metabolic disorder-related oxidative stress. Increased metabolic stress leads to structural and functional damages through increasing oxidative stress. Diabetes is the oxidative stress in which free oxygen radicals and lipid peroxidation increase and anti-oxidant system becomes irregular (Caner et al., 2012). Many authors have reported that increased diabetes complications is directly related with oxidative stress (Caner et al., 2012; Aouacheri et al., 2015).

Humans have used various plants with traditional methods for treating or prevention of diseases (Xavier et al., 2012; Ha et al., 2014). Food obtained from eatable natural resources like plant extracts are known to be used for prevention and treatment of metabolic diseases like diabetes (Ha et al., 2014). *R. crispus* is one of these plants and traditionally consumed as raw or cooked due to its effects on kidney infection, gynecological diseases, internal diseases (Özgen et al., 2012). *R. crispus* is reported to have beneficial health effects due to its anti-oxidant, anti-fungal and anti-inflammatory effects (Kim et al., 2013). Shiwani et al. (2012) have reported that *R. crispus* is a quite important oxidant scavenger and prevent impairment of DNA and protein

structures through this effect (Shiwani et al., 2012). The antioxidant, antifungal and anti-inflammatory properties of *R. crispus* have been previously proposed; however, the antidiabetic quality of *R. crispus* has not been studied up-to-date. The present study aims at investigating the effects of *R. crispus* on weights of animals, fasting blood glucose levels, plasma lipid profile, liver enzyme activities and oxidant/anti-oxidant balance in rats with STZ-induced diabetes.

MATERIALS AND METHODS

Animal Material: Four-five months of male *Sprague dawley* rats were used as animal material. Local ethics committee approval was obtained from Kafkas University Animal Tests Local Ethics Committee (2015/111). Animals were kept at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ temperature, 60-65% humidity and 12 hr of dark and light cycle before and fed as ad libitum.

Animals were divided into 4 groups with 10 animals in each.

Group I was control group and animals were administered physiological saline intraperitoneally (i.p).

Group II, 3 mg kg⁻¹ (b.w.) *R. crispus* (with oral gavage) was given for 14 days.

Group III, 50 mg kg⁻¹ (b.w.) Streptozotocin (STZ) was injected intraperitoneally (i.p.) for diabetes induction.

Group IV, 50 mg kg⁻¹ (b.w.) i.p. STZ and 3 mg kg⁻¹ (b.w.) *R. crispus* extract combination were given to this experimental group for 14 days. Streptozotocin (STZ, Sigma, St. Louis, MO, USA) freshly dissolved in 0.01 M citrate buffer (pH 4.5) was given as single dose 50 mg kg⁻¹ (b.w.) i.p. to rats.

Blood samples were taken into heparinized tubes with cardiac puncture under sevoflurane anesthesia for analyses at the end of 14 days and centrifuged at 3000 rpm, +4 °C for 10 min. Obtained plasma was stored at -20 °C until analyses.

Preparation of plant extract: Plant extract was prepared using soxhlet extraction method.

According to this method, 20 g plant sample was extracted three times with 500 ml methanol. Extract-containing methanol was evaporated at 40°C and diluted 4 folds with tween 80, stored at -25°C until used (Özkan et al., 2010).

Diabetes Formation and Biochemical

Analyses: After 72 hr after STZ administration with glucometer and fasting blood glucose levels >200 mg/dl were accepted as diabetic (Alejandro et al., 2013).

Plasma lipid and liver enzyme analyses were detected using auto-analyzer. Plasma anti-oxidant and oxidant levels were measured using commercial kits (Total Antioxidant Status (TAS) and Total Oxidant Status (TOS) Assay kit (Rel Assay Diagnostics, Clinical Chemistry Solutions, Gaziantep, Turkey).

Statistical Analyses: Statistical analyses were done using SPSS 22 package program. In-group normality analysis was done using Shapiro Wilk-W test. Inter-group comparisons were done using one-way variance analysis (One-way ANOVA). Tukey test was used for defining inter-group differences. Results were given as mean \pm standard deviation (means \pm SD) and a p level of <0.05 was accepted as statistically significant.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to investigate if *R. crispus* had any weight loss preventative action which was seen in diabetic rats, the weights of the animals were measured. After 10 days of diabetes formation, the weights of the animals were significantly dropped. Daily *R. crispus* supplementation in these animals reversed weight loss significantly ($P < 0.05$) starting 10-day regimen (Figure 1). Next, we evaluated whether this extract had an influence on fasting blood glucose levels. The blood glucose level reducing property of *R. crispus* was first detected after 10 days of supplementation, however it reached its maximum at 14 days of treatment. In diabetes induced animals, the blood glucose levels (about 242 mg dl⁻¹) were significantly higher than the control (about 85 mg dl⁻¹) on average ($P < 0.001$)

at the end of 14-day period. 14 days of daily *R. crispus* supplementation significantly dropped blood glucose levels in STZ-induced diabetes and brought back the level to about 120 mg dl⁻¹ ($P < 0.001$) (Figure 2).

HDL-C levels significantly decreased ($P < 0.01$) whereas triglyceride (TG), LDL-C and VLDL-C levels were detected to significantly increase in diabetes + *R. crispus* group ($P < 0.001$) (Fig. 3). AST and ALT liver enzyme levels significantly increased upon *R. crispus* supplementation in diabetic rats as compared to only STZ-induced diabetes groups ($P < 0.001$) (Table 1).

R. crispus decreased oxidative damage associated with STZ-induced diabetes by increasing Total Antioxidant Status (TAS) and decreasing the activity of oxidative stress causing compounds in STZ-induced diabetes ($P < 0.001$) (Table 2).

In summary, *R. crispus* supplementation might have beneficial properties against diabetes by decreasing diabetic weight loss, decreasing hyperglycemia, and increasing antioxidant enzyme activity.

The imbalance between reactive oxygen species and anti-oxidant defense systems is an important condition in diabetes as in all metabolic disorders (Lupi et al., 2007). Oxidative stress is an important factor which plays a role in pathogenesis and complications of diabetes (Nogueira-Machado et al., 2006). Increased oxidant production increases the risk for diabetes development through leading to pancreas beta cell dysfunction (Aouacheri et al., 2015). An ample amount of diseases including diabetes cannot be treated today despite the developments in medicine. In developed and developing countries, people tend to use alternative medicine due to the side effects of chemicals (Hamdan and Afifi, 2004). Alternative medicine studies seem to become common for treatment of diabetes. Influences of acorn extract (*Quercus branti* Lindl.) have been investigated in rats with experimentally STZ-induced diabetes and it was

reported to have a protective effect on liver and pancreas (Yaman and Doğan, 2016). Another study has reported that *Momordica charantia* L. and *Prunus laurocerasus* L. could have an

important effect in treatment of diabetes-related disorders in rats with STZ-induced diabetes (Atila et al., 2015; Uslu et al., 2018).

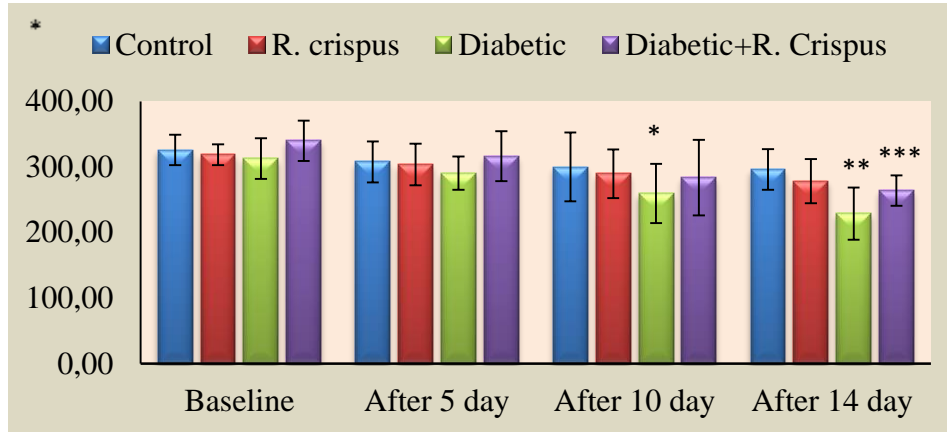


Figure 1: Weights of animals (g) in control and experimental groups (means ± SD). * P < 0.05, ** P < 0.001 and *** P < 0.01 (as compared to control).

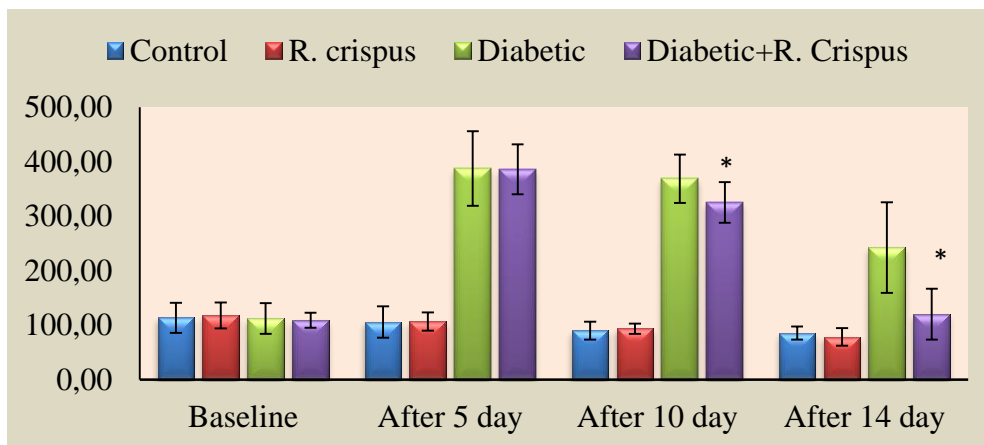


Figure 2: Fasting blood glucose levels (mg/dl) of animals in control and experimental groups (means ± SD). * P < 0.001 (as compared to diabetic).

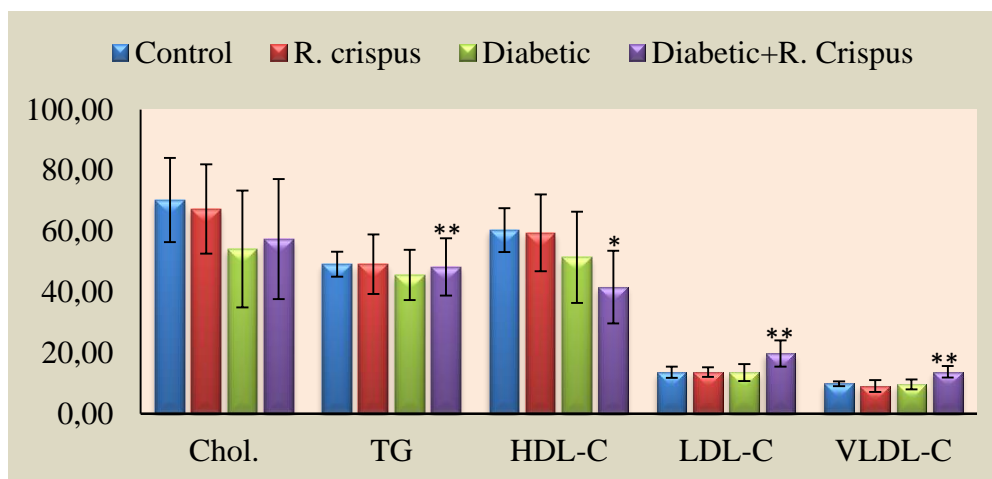


Figure 3: Plasma total Cholesterol (Chol.), tryglyceride (TG), HDL cholesterol (HDL-C), LDL cholesterol (LDL-C), VLDL cholesterol (VLDL-C) concentrations (mg/dl) in rats at control and experimental groups (means ± SD). * P < 0.01, ** P < 0.001 (as compared to diabetic).

Table 1: Liver enzyme levels (ng ml⁻¹) of animals in control and experimental groups (means ± SD).

	Groups			
	Control	<i>R. crispus</i>	Diabetes	Diabetes + <i>R. crispus</i>
AST	121 ± 7	133 ± 14	177 ± 21	200 ± 19 *
ALT	49 ± 15	49 ± 11	71 ± 19	159 ± 33 *

* P<0.001 (as compared to diabetic).

Table 2: Oxidative stress enzyme activities of animals in control and experimental groups (means ± SD).

	Groups			
	Control	<i>R. crispus</i>	Diabetes	Diabetes + <i>R. crispus</i>
TAS (mmolTrolox Equiv./L)	0.53 ± 0.15	0.68 ± 0.14	0.37 ± 0.13 *	0.91 ± 0.09 *
TOS (µmol H ₂ O ₂ Equiv./L)	5.11 ± 1.89	8.38 ± 1.92	7.01 ± 2.53 *	6.27 ± 1.99

* P<0.001 (as compared to control).

Different *Rumex* types are seen to be studied with regard to healing effects in diabetes which does not have treatment in modern medicine and about which alternative medicine studies are intensive. *Rumex* species are plants which are widely used in alternative medicine due to anti-diabetic, anti-oxidant, anti-microbial and anti-fungal properties (Ha et al., 2014; Muselin et al., 2015). Some researchers has reported that plasma and serum glucose levels was lower than in diabetes group when *Rumex patientia* was administered to the rats with STZ-induced diabetes (Degirmenci et al., 2005; Sedaghat et al., 2011). In the present study, *R. crispus* was detected to decrease fasting blood glucose levels after day 10 through showing anti-diabetic effect. Also weight of the animals was detected to decrease on days 10 and 14 after diabetes formation and this reduction in weight was detected to decrease with administration of *R. crispus* extract in diabetic animals.

Many studies have been conducted for reducing diabetes complications through *Rumex* species. In a study about lipid profile in rats with STZ-induced diabetes, *R. patientia* administration was detected not to lead to a significant alteration in serum total cholesterol and triglyceride levels, HDL cholesterol was detected to increase, LDL cholesterol was

detected to significantly decrease, *R. patientia* was concluded to improve lipid profile directly or indirectly by reducing plasma glucose (Sedaghat et al., 2011). While a significant alteration was not detected in cholesterol levels, TG, LDL and VLDL cholesterol levels were detected to significantly increase in STZ-induced diabetes + *R. crispus* group in the present study. We suggest that if this extract is used for the treatment of diabetes, blood lipid composition should be monitored and additional medicines for the treatment of bad cholesterol levels could be utilized. More comprehensive studies should be carried out for investigating the causes of unexpected elevation in these parameters.

Alanine amino-transferase (ALT) and aspartate amino-transferase (AST) are the liver enzymes which take part in gluconeogenesis and amino acid metabolism and catalyse the intermediate reactions of glucose and protein metabolisms (Zareei et al., 2017). Although AST is present in various tissues, it has the highest concentrations in skeletal muscle, myocardium, red blood cells and liver. ALT is primarily present in hepatocyte cytoplasm. These enzymes catalyze conversion of amino acids to each other through amino acid transfer (Mayer and Donnelly, 2013). The present study has revealed that AST level increased in all groups when compared with

control group, maximum elevation was found in STZ-induced diabetes + *R. crispus* group. Another liver enzyme, ALT level was detected to significantly increase in STZ-induced diabetes and STZ-induced diabetes + *R. crispus* group, maximum elevation was found in STZ-induced diabetes + *R. crispus* group. Elevated levels of liver enzymes due to *R. crispus* extract administration in diabetic rats were considered to result from increased gluconeogenesis. One may think that the elevation of AST and ALT levels might be associated with liver damage. We observed that the *R. crispus* didn't cause an increase in the levels of these enzymes in the control group. Therefore, it's possible that the increase in these enzymes might be related to a compensatory mechanism in glucose metabolism. Elzaawely and Tawata, (2012) have detected that *R. dentatus* had a high phenolic content and thereby high anti-oxidant activity (Elzaawely and Tawata, 2012). Similarly, Coruh *et al.* (2008) have reported that *R. crispus* had a high anti-oxidant activity (Coruh *et al.*, 2008). In a study investigating anti-oxidant properties of *R. crispus*, it was shown to have strong anti-oxidant effect, reduce lipid peroxidation, increase glutathione level in carbon-tetrachloride-induced oxidative stress (Maksimović *et al.*, 2011). *R. patientia* administration was reported to reduce MDA level and increase SOD activity in rats with STZ-induced rats (Sedaghat *et al.*, 2011). In the present study, TAS level of STZ-induced diabetes group was found lower in *R. crispus* group and significantly increased in STZ-induced diabetes + *R. crispus* group. While an increase was observed in all administration groups compared to control group, maximum elevation was seen to occur in only *R. crispus* group.

CONCLUSION

R. crispus extract administration was detected to show protective effect against STZ-induced diabetes through preventing diabetes-related weight loss, lowering hyperglycemia, increasing anti-oxidant enzyme activity, reducing oxidant level in rats. Besides all its beneficial

actions, this extract might have some side effects especially on the lipid metabolism. This extract might have multiple active molecules for glucose metabolism. Therefore, further studies are needed to detect these molecules and their molecular mechanism of action. Its beneficial potential should be further evaluated in a clinic setting.

REFERENCES

- Alezandro MR, Granato D, Genovese MI, 2013. Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg), a Brazilian Grape-Like Fruit, Improves Plasma Lipid Profile in Streptozotocin-Mediated Oxidative Stress in Diabetic Rats. *Food Research International*, 54: 650–659.
- Aouacheri O, Saka S, Krim M, Messaadia A, Maida I, 2015. The Investigation of the Oxidative Stress-Related Parameters in Type 2 Diabetes Mellitus. *Canadian Journal of Diabetes*, 39: 44–49.
- Atila G, Uslu H, Beytut E, Koç E, Ersan Y, 2015. Anti-Hyperglycaemic, Anti-Oxidant and Anti-Hyperlipidaemic Effects of *Momordica charantia* L. on Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 14: 382–386.
- Caner C, Özeç AV, Aydın H, Topalkara A, Arıcı MK, Erdoğan H, Toker Mİ, 2012. Comparison of Total Oxidative Stress, Total Antioxidant Capacity, Paraoxonase, Arylesterase, Lipid Peroxidase Levels in Humor Aquos and Serum at Diabetic and Nondiabetic Patients with Cataract. *Turkish Journal of Ophthalmology*, 42: 47–52.
- Coruh I, Gormez A, Ercisli S, Sengul M, 2008. Total Phenolic Content, Antioxidant, and Antibacterial Activity of *Rumex crispus* Grown Wild in Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 46: 634–638.
- Degirmenci I, Ustuner MC, Kalender Y, Kalender S, Gunes HV, 2005. The Effects of Acarbose and *Rumex patientia* L. on Ultrastructural and Biochemical Changes of Pancreatic B Cells in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 97: 555–559.
- Elzaawely AA, Tawata S, 2012. Antioxidant Capacity and Phenolic Content of *Rumex dentatus* L. Grown in Egypt. *Journal of Crop Science and Biotechnology*, 15: 59–64.

- Ha BG, Yonezawa T, Son MJ, Woo JT, Ohba S, Chung U-I, Yagasaki K, 2014. Antidiabetic Effect of Nepodin, A Component of *Rumex* Roots, and its Modes of Action in Vitro and In vivo. *BioFactors*, 40: 436–447.
- Hamdan II, Afifi FU, 2004. Studies on the In vitro and In vivo Hypoglycemic Activities of Some Medicinal Plants Used in Treatment of Diabetes in Jordanian Traditional Medicine. *Journal of Ethnopharmacology*, 93: 117–121.
- Kim HJ, Jung CL, Park IS, Suh H-J, Kwon OO, Kim J-S, 2013. Nrf2-Mediated Induction of Phase 2 Detoxifying Enzymes by Curled dock (*Rumex crispus* L.) Seed Extract. *Food Science and Biotechnology*, 22: 795–802.
- Lupi R, Del Guerra S, Mancarella R, Novelli M, Valgimigli L, Pedulli GF, Paolini M, Soleti A, Filippini F, Mosca F, 2007. Insulin Secretion Defects of Human Type 2 Diabetic Islets are Corrected In vitro by A New Reactive Oxygen Species Scavenger. *Diabetes & Metabolism*, 33: 340–345.
- Maksimović Z, Kovačević N, Lakušić B, Čebović T, 2011. Antioxidant Activity of Yellow dock (*Rumex crispus* L., Polygonaceae) Fruit Extract. *Phytotherapy Research*, 25: 101–105.
- Mayer J, Donnelly TM, 2013. Clinical veterinary advisor, birds and exotic pets, 1: Clinical Veterinary Advisor. Elsevier Health Sciences.
- Muselin F, Brezovan D, Savici J, Cristina RT, Dumitrescu E, Doma AO, Morar D, Trif A, 2015. The Use of Yellow dock (*Rumex crispus* L.) and Goji berry (*Lycium barbarum* L.) in Alloxan Induced Diabetes Mellitus in Rats. *Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies*, 48: 373–376.
- Nawale RB, Mourya VK, Bhise SB, 2006. Non-Enzymatic Glycation of Proteins: A Cause for Complications in Diabetes. *Indian Journal Of Biochemistry & Biophysics*, 43: 337–344.
- Nogueira-Machado JA, e Silva FL, Cunha EP, Calsolari MR, Costa DC, Perilo CS, Horta BC, Ferreira IC, Chaves MM, 2006. Modulation of the Production of Reactive Oxygen Species (ROS) by cAMP-Elevating Agents in Granulocytes From Diabetic Patients: An Akt/PKB-Dependent Phenomenon. *Diabetes & metabolism*, 32: 331–335.
- Özgen U, Kaya Y, Houghton P, 2012. Folk Medicines in the Villages of Ilıca District (Erzurum, Turkey). *Turkish Journal of Biology*, 36: 93–106.
- Özkan O, Sarı B, Bayezit M, Doğan A, Akpulat HA, Erdağ D, 2010. Anti-Coccidiosis Effect of *Thymus serpyllum* in Rabbits: Oocyst Shedding and Body Weight Changes. *Journal of the Faculty of Veterinary Medicine of Kafkas University*, 16: 323–327.
- Sedaghat R, Roghani M, Ahmadi M, Ahmadi F, 2011. Antihyperglycemic and Antihyperlipidemic Effect of *Rumex patientia* Seed Preparation in Streptozotocin-Diabetic Rats. *Pathophysiology*, 18: 111–115.
- Shiwani S, Singh NK, Wang MH, 2012. Carbohydrase Inhibition and Anti-Cancerous and Free Radical Scavenging Properties Along With DNA and Protein Protection Ability of Methanolic Root Extracts of *Rumex crispus*. *Nutrition Research And Practice*, 6: 389–395.
- Uslu H, Uslu Atila G, Özen H, Karaman M, 2018. Effects of Different Doses of *Prunus laurocerasus* L. Leaf Extract on Oxidative Stress, Hyperglycaemia and Hyperlipidaemia Induced by Type I Diabetes. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 17: 430–436.
- Xavier S, Sadanandan J, George N, Paulose CS, 2012. β 2-Adrenoceptor and Insulin Receptor Expression in the Skeletal Muscle of Streptozotocin Induced Diabetic Rats: Antagonism by Vitamin D3 And Curcumin. *European Journal of Pharmacology*, 687: 14–20.
- Yaman T, Doğan A, 2016. Protective Effects of Acorn (*Quercus Branti* lindl.) Extract on Liver And Pancreas in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. *The Journal of Faculty of Veterinary Medicine of Dicle University*, 1: 7–15.
- Zareei S, Boojar MM, Amanlou M, 2017. Inhibition of Liver Alanine Aminotransferase and Aspartate Aminotransferase by Hesperidin and its Aglycone Hesperetin: An In vitro and In silico study. *Life Sciences*, 178: 49–55.

Seasonal variations of heavy metals in some tissues of *Chondrostoma regium* (Heckel, 1843) from Batman Dam, Turkey

Emel KAÇAR^{1*}, Hülya KARADEDE AKIN²

ABSTRACT: In this study, it was aimed to investigate seasonal changes in levels of Chromium (Cr), Manganese (Mn), Iron (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), Zinc (Zn), Cadmium (Cd) and Lead (Pb) in liver, gill and muscle tissues of *Chondrostoma regium* from Batman Dam. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to analyze heavy metal concentration levels in the fish. The metal concentrations in the same tissues of samples taken from Batman Dam were slightly variable. Among the metals that were studied, concentration of Fe in the tissues of the fish was the highest. The metal concentrations in the liver and gill of *Chondrostoma regium* were higher than those in the muscle. The average heavy metal concentration in the muscle of *Chondrostoma regium* was higher in the autumn and winter. The amounts of metal in muscle tissues of the fish were found lower than the acceptable values in fish tissues.

Keywords: Heavy metals, Seasonal variation, *Chondrostoma regium*, Batman Dam.

Batman Barajı'nda (Türkiye) Yaşayan *Chondrostoma regium*'un (Heckel, 1843) Bazı Dokularında Ağır Metallerin Mevsimsel Değişimi

ÖZET: Bu çalışma Batman Barajı'ndan alınan *Chondrostoma regium*'un karaciğer, solungaç ve kaslarında Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Pb metallerinin düzeylerinin mevsimsel değişimlerini analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. Balıklarda ağır metal birikim düzeyleri ICP-MS (endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi) kullanılarak belirlenmiştir. Batman Barajı'ndan elde edilen örneklerin aynı dokularında ölçülen metal konsantrasyonlarında değişiklik görülmüştür. Fe balık dokularında en yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. *Chondrostoma regium*'un karaciğer ve solungaçlarındaki metal konsantrasyonları, kasla mukayese edildiğinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Mevsimsel olarak da *Chondrostoma regium*'un kasında ortalama ağır metal konsantrasyonu sonbahar ve kış aylarında yüksek bulunmuştur. Balıkların kas dokularındaki metal düzeyleri balık dokularında kabul edilebilir değerlerden düşük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, Mevsimsel değişim, *Chondrostoma regium*, Batman Barajı

¹ Emel KAÇAR (Orcid ID: 0000-0003-4249-921X), Plant and Animal Production Department, Avanos Vocational School, University of Nevşehir, TR-50300 Nevşehir, Turkey

² Hülya KARADEDE AKIN (Orcid ID: 0000-0001-5634-5831), Department of Biology, Section of Hydrobiology, Faculty of Science, University of Dicle, TR-21280 Diyarbakır, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Emel KAÇAR, e-mail: emelkacar@nevsehir.edu.tr

This study is a part of Emel KAÇAR's PhD thesis. The study was presented as a poster at the Symposium on Environmental Problems in the Southeastern Anatolia Region on 24-25 March 2015 in Diyarbakır.

Geliş tarihi / Received: 18.06.2019
Kabul tarihi / Accepted: 26.07.2019

INTRODUCTION

Contamination of aquatic ecosystems with heavy metals due to urban, industrial and agricultural wastes has become a serious problem. Due to their bioaccumulative properties and toxicities in the food chain, heavy metals are an important group of pollutants in aquatic environments (Uysal et al., 2008). High metal concentrations in water, sediments and organisms can cause serious ecological consequences. When metal accumulate in the tissues of aquatic organisms at high levels, this can have toxic effects for both fish and people fed with fish (Dural et al., 2007). Hence, the amounts of heavy metals in fish tissues are used as indicators of the extent of pollution in the water (Selvi et al., 2015). Fish are important organisms of aquatic ecosystems and they constitute the nutrients of humans, so it should be unsurprising that numerous investigations have been performed on the determination of metal accumulations in various fish species (Maceda-Veiga et al., 2013; Monroyet et al., 2014; Qu et al., 2014; Firat, 2016).

Chondrostoma regium (Heckel 1843) belongs to *Cyprinidae* family. *C. regium* was preferred in this study because it is an important nutrient for those living in that region and it is abundant in Batman Dam.

Batman Dam are located in the Tigris River basin of the Southeastern Anatolia region of Turkey Batman Dam and hydroelectric power plant are located on Batman stream. They were built in 1999 for irrigation and power generation besides preventing flooding (DSI, 2018). Pollution mainly comes from municipal wastewater discharges and agricultural drainage of the villages. Furthermore, during the rainy season materials are carried by the rivers into the lake, which contribute to pollution. Nevertheless, an industrial pollution source around the reservoirs does not exist (Varol et al., 2012).

The present study aims to assess seasonal change of several heavy metals such as chromium

(Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd) and lead (Pb) concentrations in liver, gill and muscle of *C. regium* obtained from Batman Dam. The results of this work will provide information on food safety for potential consumers. The study will also shed light on for both quality of the water and health of the fish, which are commercially important in Batman Dam.

MATERIALS AND METHODS

Study Area

The study was performed with samples taken seasonally from different stations of Batman Dam between July 2013 and April 2014 (Figure 1). Study Site I, Altınkum Village-Silvan (38° 14' 46.37" N 41° 06' 20.48" E) is the waste waters of Kulp and Lice districts which flows here. Site II Yayık Village-Kulp (38° 14' 46.37" N 41° 06' 20.48" E) is the location where intense agricultural activities occur around the sampling site. Finally, Site III Kumgözü Village (38° 14' 41.56" N 41° 09' 57.48" E) is the region where livestock and agricultural activities. The Batman Stream forms a natural border between Batman and Diyarbakır and it hosts Batman Dam. The coordinates of Batman Dam are 38° 14' 5.72" N 41° 5' 55.37" E, altitude is 659 m and has 49 km² of the lake area. Lake's volume in normal water level is 1175 hm³, the dam's body volume is 7.181 dam³, and its height from the streambed is 85 m. The dam was built from rocks, one of Tigris River's primary tributaries, and it was constructed for irrigation, flood prevention and energy production (Varol et al., 2012). Recently, in addition to the rise in pollution, fish were contaminated with heavy metals due to substantially increase in agricultural activities. Therefore, the quality of this ecosystem has been deteriorating due to human and agriculture activities. Although the people living near Batman Dam mainly eat fish, there has not been any studies conducted evaluating heavy metal concentrations in fish from Batman Dam.



Figure 1. Map of Batman Dam (Tigris River, Turkey)

Sampling and Chemical Analyses

Fish were obtained seasonally from the commercial fish which were maintained from the region surrounding Batman Dam. On the same day, fish specimens were transferred to the laboratory within ice. Each fish species' length and weight was measured. Until analysis, fish samples were stored at -30°C . The sediment samples were collected in triplicates by using a box sediment grab and water samples were also taken from the same localities. Their analysis methods and results were presented in our previous paper (Kaçar et al., 2017). This study was performed according to the Ethical Rules (2013/22) of Institute of Natural and Applied Science of Dicle University.

Gill racers, the whole liver and nearly 5 g of the epaxial muscles on the dorsal surface of fish samples were taken. The samples were exposed to nearly 85°C for 72 h to dry, and then 0.1 g (d.w.) of individual sample was measured and transmitted to a digestion microwave. 7 ml 65% HNO_3 and 1 ml 30% H_2O_2 solutions were put into each sample tube. After digestion, the tubes have been refrigerated to room temperature and diluted to 15 ml by using ultra-pure water. For determination of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb by using an Agilent 7700 Inductively

Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS), the fish samples were analyzed three times. The detection limits of ICP-MS were as follows: Cr; $0.036\ \mu\text{g L}^{-1}$, Mn; $0.037\ \mu\text{g L}^{-1}$, Fe; $0.125\ \mu\text{g L}^{-1}$, Co; $0.002\ \mu\text{g L}^{-1}$, Ni; $0.805\ \mu\text{g L}^{-1}$, Cu; $0.160\ \mu\text{g L}^{-1}$, Zn; $1.483\ \mu\text{g L}^{-1}$, Cd; $0.002\ \mu\text{g L}^{-1}$ and Pb; $0.121\ \mu\text{g L}^{-1}$. The stock solutions ($1\ \text{mg l}^{-1}$ for ICP-MS) were diluted to obtain working standard solutions for system calibration and regulation of analytical certainty. Metal concentrations' accumulation levels were displayed as mg kg^{-1} wet weight (ww) for fish tissues. International certified reference materials were employed for fish muscle (DORM-2, National Research Council Canada) and liver (DOLT-3, National Research Council Canada), which were analyzed in the beginning and at end of each batch of samples to assess certainty and sensibility of the analytical method. Repeated analysis of these reference materials displayed good accuracy and recovery rates for metals were between 97% and 125% for DORM-2, 103% and 119% for DOLT-3.

Statistical Analyses

The varieties between fish tissues were evaluated with variance analysis (one-way ANOVA) and the significance of difference between average values was evaluated by Duncan

Test. Non-parametric Kruskal–Wallis test was employed for determination of the significance of variation between different groups in seasonal comparisons. When statistical variations were detected in Kruskal–Wallis test, Mann–Whitney U was used for multiple comparisons. Differences were regarded as significant at $p < 0.05$.

RESULTS AND DISCUSSION

The seasonal variation of heavy metals in the liver, gill and muscle tissues of *Chondrostoma regium* is outlined in Table 1 and Figure 2. According to Table 1, Fe, Co, Cu, Zn and Cd concentrations in the liver and Cr, Mn, Ni and Pb concentrations in gills of *C. regium* were determined at the highest levels. Among heavy metals, especially, Fe and Zn concentrations were very high in all tissue samples (Figure 2). In addition, Fe and Zn levels in fish tissues were significantly different ($p < 0.05$). In the study, it was found out that Fe concentration was the highest and Co concentration was the lowest in all tissues of *C. regium*. Concentrations of heavy metals detected in the various tissues of fish were found to be different. There were significant differences in the level of a given metal between the tissues throughout the year in the fish samples. Although heavy metal concentrations were higher in the liver and gill, they were lower in the muscle.

Changes in heavy metal concentrations in the tissues of fish that were taken seasonally from Batman Dam are outlined in Figure 2 for *C. regium*. It was determined that the heavy metal concentrations in *C. regium* changed seasonally. Although concentrations of Cr, Co and Zn were the highest in the spring in liver tissues, concentrations of Mn and Ni were the highest in the winter. Heavy metals examined in liver tissues were generally low in autumn and summer. Accumulated Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd and Pb concentrations in the liver in terms of seasons were not different, except Co and Zn ($p > 0.05$).

Although concentrations of Fe, Co, Ni and Zn in gills were statistically the highest in the winter, Mn concentration was the lowest in the spring and there was a statistically significant difference among the other seasons ($p < 0.05$). On the other hand, Mn concentration was highest in autumn; while Cd concentration had the highest values in the spring. In contrast, the highest Pb concentration was observed in the summer. However, difference in Cr, Cu, Cd and Pb concentration was not significant ($p > 0.05$).

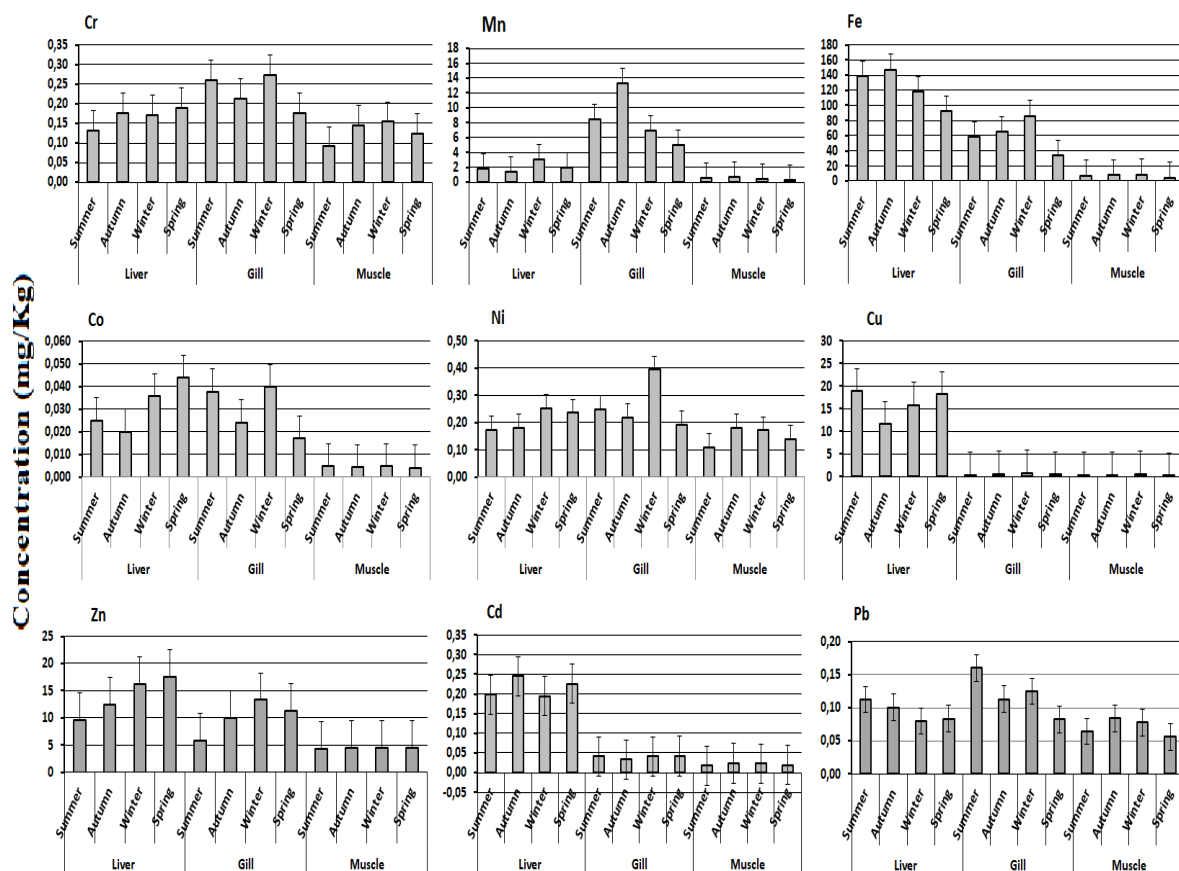
The heavy metal concentrations in the *C. regium* muscle are shown in Table 1. The concentrations of Cr, Fe, Cu and Zn were the highest in winter; Mn, Ni, Cd and Pb were highest in autumn; Co was highest in spring. Furthermore, Mn, Fe, Co, Zn, Cd and Pb had not any statistically significant difference among seasons ($p > 0.05$).

The concentration levels of some heavy metals in various tissues of *C. regium* from Batman Dam were considerably lower than those found in the previous studies in the Tigris River (Gungum et al., 1994; Varol et al., 2010). According to the results, there are significant differences of heavy metal concentration in the investigated tissues. In our work, concentrations of Fe, Co, Cu, Zn and Cd were the highest in the liver, while they were found to be the lowest in the muscle. Particularly, Fe concentration in *C. regium* was the highest in liver. When the tissues of *C. regium* were considered, it was found that the highest metal accumulation was in metabolically active organs such as liver. High metal concentrations in liver tissues is caused by the presence of metallothionein which is a protein in fish liver. This protein has a highly complex structure and is capable of binding a large number of metals. Another reason for the high metal concentrations in the liver is due to the fact that this organ is a metal detoxification site (Hogstrand and Haux, 1991; Kalay and Erdem, 1995; Unlu et al., 1996).

Table 1. The heavy metal concentrations (mg kg⁻¹ wet wt) in tissues of *Chondrostoma regium* in different seasons from the Batman Dam

	N	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
LIVER	Summer	4	0.13±0.02	1.86±0.86	138.17±6.34	0.02±0.001 ^c	0.17±0.04	18.82±7.04	9.51±1.72 ^{cd}	0.20±0.03	0.11±0.03
	Autumn	4	0.18±0.03	1.41±0.57	147.28±33.26	0.02±0.004 ^c	0.18±0.03	11.56±2.22	12.43±2.66 ^d	0.24±0.11	0.10±0.01
	Winter	4	0.17±0.03	3.00±0.74	118.61±37.43	0.04±0.004 ^{ab}	0.25±0.04	15.74±11.67	16.14±4.72 ^a	0.19±0.07	0.08±0.01
	Spring	4	0.19±0.03	1.90±1.40	92.11±48.24	0.04±0.03	0.23±0.07	18.13±10.21	17.50±3.05 ^{ab}	0.23±0.06	0.08±0.02
	Mean	16	0.17±0.03 ^x	2.04±1.04 ^x	124.04±38.10 ^z	0.03±0.02 ^y	0.21±0.05 ^y	16.06±8.22 ^y	13.89±4.34 ^z	0.22±0.07 ^y	0.09±0.02 ^{xy}
P value		0.06	0.21	0.21	0.03	0.11	0.48	0.04	0.72	0.15	
GILL	Summer	4	0.26±0.10	8.48±1.05 ^{bd}	58.25±4.94 ^{cd}	0.04±0.01 ^d	0.25±0.09 ^c	0.40±0.21	5.76±1.80 ^{bcd}	0.04±0.03	0.16±0.09
	Autumn	4	0.21±0.06	13.28±4.21 ^{acd}	64.84±23.66	0.02±0.01	0.22±0.06 ^c	0.57±0.15	10.02±1.91 ^{ac}	0.03±0.01	0.11±0.01
	Winter	4	0.27±0.02	6.89±1.40 ^b	86.16±10.45 ^{ad}	0.04±0.004 ^d	0.39±0.02 ^{abd}	0.81±0.40	13.27±1.94 ^{ab}	0.04±0.01	0.12±0.01
	Spring	4	0.18±0.03	5.01±1.33 ^{ab}	33.43±10.82 ^{ac}	0.02±0.01 ^{ac}	0.19±0.03 ^c	0.47±0.09	11.29±1.60 ^a	0.04±0.01	0.08±0.01
	Mean	16	0.23±0.07 ^y	8.42±3.81 ^y	60.67±23.22 ^y	0.03±0.01 ^y	0.26±0.10 ^y	0.56±0.27 ^x	10.08±3.28 ^y	0.04±0.01 ^x	0.12±0.05 ^y
P value		0.21	0.007	0.02	0.03	0.02	0.17	0.01	0.51	0.05	
MUSCLE	Summer	4	0.09±0.004 ^{bcd}	0.62±0.54	7.32±1.73	0.01±0.001	0.11±0.01 ^{bc}	0.33±0.16	4.21±0.13	0.02±0.003	0.06±0.01
	Autumn	4	0.14±0.01 ^a	0.74±0.08	8.03±1.44	0.004±0.001	0.18±0.01 ^{ad}	0.38±0.07 ^d	4.39±0.41	0.02±0.003	0.08±0.02
	Winter	4	0.15±0.02 ^a	0.49±0.14	8.73±0.76	0.01±0.001	0.17±0.02 ^a	0.59±0.16 ^d	4.55±0.37	0.02±0.001	0.08±0.01
	Spring	4	0.12±0.02 ^a	0.35±0.05	4.67±1.89	0.004±0.001	0.14±0.03 ^b	0.24±0.03 ^{bc}	4.42±0.73	0.02±0.004	0.06±0.01
	Mean	16	0.13±0.03 ^x	0.55±0.29 ^x	7.19±2.09 ^x	0.004±0.001 ^x	0.15±0.03 ^x	0.38±0.17 ^x	4.39±0.43 ^x	0.02±0.004 ^x	0.07±0.02 ^x
P value		0.01	0.05	0.05	0.21	0.01	0.02	0.54	0.12	0.06	

Mean values and ± standard deviation. Values in parentheses indicate the minimum and maximum levels. Values with different letters are significantly different at p<0.05 level, N number of samples. (a Summer, b Autumn, c Winter, d Spring) Seasonal differences in tissues, .x, y, z Mean differences between the tissues

**Figure 2.** The heavy metal concentrations in tissues of *Chondrostoma regium* in different seasons from Batman Dam

The concentration of Fe and Zn in the liver of *C. regium* was lower than that of the same species living in the Atatürk Dam (Karadede and Ünlü, 2000; Fırat et al., 2018), but Mn level was similar (Karadede and Ünlü, 2000). Also, Cr, Cd and Pb levels were higher than those found by Fırat et al. (2018).

The concentrations of Cr, Cu, Cd and Pb in the gill of *C. regium* samples collected in the Seyhan River (Canlı et al., 1998) and Atatürk Dam Lake (Sıtılce samples) (Fırat et al., 2018) were higher as compared with those found by the present study. On the other hand, Fe, Mn and Pb values are rather higher than the values in the gill of *C. regium*, which live in Sır Dam Lake (Erdoğan and Erbilir, 2007). Also, our Co level was similar to those determined by the study for *C. regium* conducted in the Sır Dam Lake (Erdoğan and Erbilir, 2007). In addition, the metal concentrations in the all tissues of *C. regium* in the present study were found to be higher than those reported for *C. regium* in the Karasu River, Turkey (Aydoğan et al., 2017). High accumulation determined in the gills is due to the fact that this organ carries out numerous metabolic activities such as osmotic and ionic regulation and is in constant contact with the external environment and plays an important role in the entry of water-dissolved metals into the body (Healt, 1995; Au, 2004; Soto et al., 2008).

As reported in Table 2, heavy metal levels at muscle tissues of *C. regium* in the present study were lower than those found in other studies at different localities such as in the Atatürk Dam (Karadede and Ünlü, 2000; Fırat et al., 2018), in the Keban Dam Lake (Çalta and Canpolat, 2006), in the Seyhan River (Canlı et al., 1998). Pb concentration in the muscle of *C. regium* is in agreement with those found for *C. regium* in Sır Dam Lake (Erdoğan and Erbilir, 2007). Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb concentrations in muscle of *C. regium* in the present study were determined to be lower than those found by Kacar et al., (2017) in a study performed on *Cyprinion macrostomum* in the Batman Dam and values of Mn, Fe, Cu were higher than those found for *Barbus grypus* in the Batman

Dam by Kacar et al, (2017). Muscle of a fish is not a metabolic active organ and this may be result of lowness of the metal concentration in this tissue (Bajc et al., 2005). Thus, we can conclude that our findings are in accord with those in the literature.

The present study also aimed to ascertain the seasonal changes in heavy metal concentration in muscle of *C. regium*. The concentrations of heavy metals were found to be maximum in autumn and winter. The heavy metal concentrations were also relatively high in autumn and winter in *Capoeta trutta* in Batman Dam (Kacar et al., 2017). Karadede- Akin, (2009), reported that heavy metal values in the muscle of *Capoeta capoeta umbla* obtained from Hazar Lake had increased in summer and winter. Başyigit and Tekin-Özan (2013) determined the highest metal values in autumn in *Sander lucioperca* collected from Karakaş Dam. It was reported that metal concentrations in fish seasonally changes, which depends on physical and chemical parameters of water, feeding age (Dural et al., 2010; Sauliute and Svecevicus 2017). The seasonal variation may be related to reproductive cycle of fish (Zyadah, 1999; Nussey et al., 2000). The spawning period of cyprinids in the Batman Dam occurs from April through July. Therefore, the concentrations of heavy metal were found lower in muscle tissues of fish in spring and summer when gonads of fish are well developed. On the contrary, in autumn, the highest mean concentrations of heavy metals were recorded in muscle tissues of fish because no gonadal development is present in autumn, fish take more food in this season (Varol and Sünbül, 2018). Another possible source of seasonal variation can cause increases or decreases in the levels of metals in reservoir water. Whereas metal concentrations in reservoir water can decrease, despite increasing agricultural activities, during spring and early summer because of the rise in water level of the reservoir caused by increased rainfall and melting snow, metal concentrations can increase late summer and during autumn because of decrease in water level caused by evaporation and rainfall absence (Varol and Sünbül, 2018).

Table 2. Some heavy metal concentrations (mg kg⁻¹) determined in the muscle tissue of *Chondrostoma regium* and some fish species

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
The present study									
<i>C. regium</i>	0.139±0.03	0.55±0.29	7.19±2.09	0.004±0.001	0.15±0.03	0.38±0.17	4.39±0.43	0.02±0.004	0.07±0.02
Fırat et al., 2018									
<i>Chondrostoma regium</i>	0.13	-	22.23	-	-	0.75	21.18	0.09	0.24
Kacar et al., 2017									
<i>Barbus grypus</i>	0.132	0.448	3.322	-	-	0.215	5.354	-	-
Kacar et al., 2017									
<i>Cyprinion macrostomum</i>	0.16	0.31	9.30	0.01	0.17	0.43	4.69	0.02	0.07
Erdoğan and Erbilir, 2007									
<i>Chondrostoma regium</i>	-	0.27	0.91	-	0.77	-	-	-	0.06
Çalta and Canpolat 2006									
<i>Chondrostoma regium</i>	-	-	22.51	-	-	3.13	38.66	-	-
Karadede and Ünlü, 2000									
<i>Chondrostoma regium</i>	-	1.44	9.74	-	-	2.29	7.93	-	-
Canlı et al., 1998									
<i>Chondrostoma regium</i>	3.96	-	-	-	-	20.09	-	3.03	20.10

Table 3. Heavy metal concentration (mg kg⁻¹) in the muscle tissue of *Chondrostoma regium* and acceptable values suggested by global standards

	Heavy metals								
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
FAO, 1983	1.0	-	200.0	1.0	10	10.0	150.0	0.2	1.5
EPA, 1989	4.1	-	410	-	-	54	410	1.4	-
WHO, 1993	-	-	-	-	-	20	50	0.05	-
TFC, 2002	-	-	50	-	-	20	50	0.05	0.2
The current study	0.13	0.55	7.19	0.004	0.15	0.38	4.39	0.02	0.07

CONCLUSION

This study was performed to gain insight into heavy metal concentrations in *Chondrostoma regium* from the Batman Dam. The metal concentrations in the muscles of *C. regium* are lower than the acceptable values for fishes specified by the Food and Agriculture Organization (FAO, 1983), United States Environmental Protection Agency (EPA, 1989),

World Health Organization (WHO, 2004) and Turkish Food Codex (TFC, 2002), as seen in Table 3. It can be expressed that the muscle tissues of *C. regium*, which lives in Batman Dam Lake, is consumed as a nutrient by the local people and has economic importance for the region, are proper for human consumption and do not carry any risk. However, we believe that such studies should be conducted regularly in order

that the aquatic ecosystems we work in do not pose a potential risk for future environmental pollution and are a reference to future studies.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Dicle University Research Fund (project number: 13-FF-76), and Dicle University Science and Technology Application and Research center (DUBTAM), where analyses of ICPMS were performed by their kind supports.

REFERENCES

- Au DWT, 2004. The application of histocytopathological biomarkers in marine pollution monitoring: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 48:817–834.
- Aydoğan Z, Şişman T, İncekara Ü, Gürol A, 2017. Heavy metal accumulation in some aquatic insects (Coleoptera: Hydrophilidae) and tissues of *Chondrostoma regium* (Heckel, 1843) relevant to their concentration in water and sediments from Karasu River, Erzurum, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Bajc Z, Gacnik K, Jencic V, Doganoc D, 2005. The contents of Cu, Zn, Fe and Mn in Slovenian Freshwater Fish. *Slovenian Veterinary Research*, 42:15–21.
- Başıyigit B, Tekin-Özan S, 2013. Concentrations of Some Heavy Metals in Water, Sediment, and Tissues of Pikeperch (*Sander lucioperca*) from Karataş Lake Related to Physico-Chemical Parameters, Fish Size, and Seasons. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22:633–644.
- Canlı M, Ay Ö, Kalay M, 1998. Levels of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Cr and Ni) in tissue of *Cyprinus carpio*, *Barbus capito* and *Chondrostoma regium* from the Seyhan River, Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 22:149–157.
- Çalta M, Canpolat Ö, 2006. The comparison of three Cyprinid species in terms of heavy metal accumulation in some tissues. *Water Environment Research*, 78:548–551.
- DSI, 2018. <http://www.dsi.gov.tr/baraj/detay.cfm.BarajID=188>.
- Dural M, Göksu MZL, Özak AA, 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry*, 102:415–421.
- Dural M, Genç E, Yemencioğlu S, Sangun MK, 2010. Accumulations of some heavy metals seasonally in *Hysterothylacium aduncum* (Nematoda) and its hostred sea Bream, *Pagellus erythrinus* (Sparidae) from Gulf of İskenderun. (North-eastern Mediterranean). *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 84:125–131.
- EPA, 1989. Assessing Human Health Risks from Chemically Contaminated Fish and Shellfish: A Guidance Manual. EPA-503/8-89002, US Environmental Protection Agency. Office of Research and Development., Washington DC.
- Erdoğan Ö, Erbilir F, 2007. Heavy Metal and Trace Elements in Various Fish Samples from Sır Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130:373–379.
- FAO, 1983. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery product. *FAO Fisheries Circular*, 464:5–100.
- Fırat Ö, 2016. Evaluation of metal concentrations in fish species from Atatürk Dam Lake (Adiyaman, Turkey) in relation to human health. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25:3629–3634.
- Fırat Ö, Fırat Ö, Çoğun HY, Aytekin T, Firidin G, Temiz G, Sağ H, Kargın F, 2018. Atatürk Baraj Gölü'nün Kirliliği ve Temiz Bölgelerinden Yakalanan Balıkların (*Silurustrio stegus* Heckel, 1843, *Chalcalburnu starichi* Pallas, 1811, *Chondrostoma regium* Heckel, 1843, *Carassius carassius* Linnaeus, 1758) Dokularındaki Ağır Metal Düzeylerinin Karşılaştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 14:173–183.
- Gungum B, Unlu E, Tez Z, Gulsun Z, 1994. Heavy Metal Pollution in Water, Sediment and Fish From the Tigris River in Turkey. *Chemosphere*, 29:111–116.
- Heath AG, 1995. Water pollution and Fish Physiology. Virginia Polytechnic Institute and State Univ. Dipl., Arbeit Univ. Heidelberg, 143–359.
- Hogstrand C, Haux C, 1991. Binding and detoxification of heavy metals in lower vertebrates with references to metallothionein. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*, 100(1-2):137–141.

- Kacar E, Karadede-Akın H, Uğurlu P, 2017. Determination of Heavy Metals in Tissues of *Barbus grypus* (Heckel, 1843) from Batman Dam, Turkey. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 17:787–792.
- Kacar E, Karadede-Akın H, Cicek T, Unlu E, 2017. Seasonal variations of heavy metals in water, sediment and tissues of two freshwater fish species (*Cyprinion macrostomum* and *Capoeta trutta* from the Batman Dam (Tigris Basin), Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 26(6):4187–4056.
- Kalay M, Erdem C, 1995. Bakırın *Tilapia nilotica*'da karaciğer, böbrek, solungaç, kas, beyin ve kan dokularındaki birikimi ile bazı kan parametreleri üzerine etkileri. Turkish Journal of Zoology, 19:27–33.
- Karadede-Akın H, 2009. Seasonal variations of heavy metals in water, sediments, pond weed (*P. pectinatus* L.) and freshwater fish (*C. c. umbla*) of Lake Hazar (Elazığ-Turkey). Fresenius Environmental Bulletin, 18(4):511–518.
- Karadede H, Ünlü E, 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. Chemosphere, 41:1371–1376.
- Maceda-Veiga A, Monroy M, Navarro E, Viscor G, Sosto A, 2013. Metal concentrations and pathological responses of wild native fish exposed to sewage discharge in a Mediterranean river. Science of the Total Environment, 449:9–19.
- Monroy M, Maceda-Veiga A, Sosto A, 2014. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titica careveals a large-scale environmental concern. Science of the Total Environment, 487:233–244.
- Nussey G, vanVuren JHJ, duPreez HH, 2000. Bioaccumulations of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae) from Witbank Dam Mpumalanga. Water SA, 26:269–284.
- Sauliute G, Svecevicus G, 2017. Heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd) in Water and Body Tissues of Young Atlantic SALMON *Salmo salar* in Two Rivers of Different Pollution Level: A Comparison with Fish Condition Parameters. Fresenius Environmental Bulletin, 26(1a):666673.
- Selvi K, Kaya H, Akbulut M, Tulgar A, 2015. Comparison of heavy metal concentrations on European chub (*Leuciscus cephalus* L., 1758) from Sarıçay creek and Atikhisar reservoir (Çanakkale-Turkey). Fresenius Environmental Bulletin, 24:45–50.
- Soto M, Marigomez I, Cancio I, 2008. Biological aspects of metal accumulation and storage. University of the Basque Country. Bilbo, Basque Country, Spain.
- TFC, 2002. Turkish Food Codes, Official Gazete, 23 September 2002, No: 24885.
- Unlu E, Akba O, Sevim S, Gümgüm B, 1996. Heavy metal levels in Mullet, *Liza abu* (Heckel, 1843) (Mugilidae) from the Tigris River, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 5:107–112.
- Uysal K, Emre Y, Köse E, 2008. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). Microchemical Journal, 90:67–70.
- Varol M, Gökot B, Bekleyen A, 2010. Assessment of water pollution in the Tigris River in Diyarbakır, Turkey. Water Practice and Technology, 5(1).
- Varol M, Gökot B, Bekleyen A, Şen B, 2012. Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey. Catena, 92:11–21.
- Varol M, Sünbül MR, 2018. Multiple approaches to assess human health risks from carcinogenic and non-carcinogenic metals via consumption of five fish species from a large reservoir in Turkey. Science of the Total Environment, 633:684–694.
- Qu R, Feng M, Wang X, Qin L, Wang C, Wang Z, Wang L, 2014. Metal accumulation and oxidative stress biomarkers in liver of freshwater fish *Carassius auratus* following in vivo exposure to water borne zinc under different pH values. Aquatic Toxicology, 150:9–16.
- WHO, 2004. Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd edition. World Health Organization, Geneva.
- Zyadah MA, 1999. Accumulation of some heavy metals in *Tilapia zilli* organs from Lake Manzalah. Egypt. Turkish Journal of Zoology, 23:365–372.

Pollen and Seed Micromorphology of the some *Erodium* L'Herit (Geraniaceae) Species in Hatay Province

Ahmet İLÇİM¹, Meryem GÜNENÇ¹, Faruk KARAHAN^{1*}

ABSTRACT: In this study, pollen and seed micromorphology of 7 naturally distributed *Erodium* species (*E. acaule*, *E. amanum*, *E. botrys*, *E. cucitarium*, *E. gruinum*, *E. malacoides* and *E. moschatum*) in Hatay Province (Turkey) have been studied. Palynological analysis showed that pollen grains were generally medium, spheroidal and spheroidal subprolate, radially symmetrical, tricolporate and reticulate-clavate ornamentation. The seed characters were found ovate-elliptic and oblanceolate in shape, with rugose-foveate, reticulate-foveate and bireticulate-foveate ornamentation. The results demonstrated that characters such as pollen size, pollen shape, seed size, seed shape, seed surface ornamentation and seed cell pattern were found important and useful for the identification of *Erodium* species investigated.

Key Words: *Erodium*, pollen morphology, seed morphology, SEM, Hatay.

Hatay Yöresinde Yayılış Gösteren Bazı *Erodium* L'Herit (Geraniaceae) Türlerinin Polen ve Tohum Mikromorfolojileri

ÖZET: Bu çalışmada, Hatay'da doğal yayılış gösteren 7 *Erodium* türünün (*E. acaule* (L.) Becherer & Thell, *E. amanum* Boiss & Kotschy, *E. botrys* (Cav.) Bertol, *E. cucitarium* (L.) La'Herit, *E. gruinum* (L.) La'Herit, *E. malacoides* (L.) La'Herit ve *E. moschatum* (L.) La'Herit) polen ve tohum mikromorfolojileri incelenmiştir. Palinolojik analiz sonuçlarına göre polenlerin genellikle radial simetrik, medium büyüklükte, sferoidal ve sferoidal-subprolat şekillerde, trikolporat tipte ve retikulat-klavat yüzey ornamentasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Tohum özellikleri incelendiğinde tohumların ovat-eliptik ve oblanceolat şekillerde ve rugose-foveat, retikulat-foveat ve biretikulat-foveat ornamentasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde polen şekli ve boyutu, tohum şekli ve boyutu, tohum yüzey süslemesi ve yüzey epidermal hücrelerin şeklinin incelenen *Erodium* türlerinin taksonomik ayırımında önemli ve kullanışlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Erodium*, polen morfolojisi, tohum morfolojisi, SEM, Hatay.

¹ Ahmet İLÇİM (Orcid ID: 0000-0001-8169-2472), Meryem GÜNENÇ (Orcid ID: 0000-0001-7050-3437), Faruk KARAHAN (Orcid ID: 0000-0001-7927-1409), Department of Biology, Hatay Mustafa Kemal University, Hatay, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author:), Faruk KARAHAN, e-mail: farukkarahan34@gmail.com

This study is a part of Master's thesis of Meryem Günenç. A part of the article was presented as a poster at the 1st International Congress on Plant Biology Congress held in Konya on May 10-12, 2018.

INTRODUCTION

The genus *Erodium* L'Herit contains annual, biennial and perennial species and it is distributed on all continents except the Antarctica. Mediterranean region is a major center of diversity of the genus with 74 taxa (Fiz et al. 2006). The genus is divided into two sections (sect. *Plumosa* and sect. *Erodium*) and represented by 30 taxa with 25 species in Turkey, and 16 of these taxa are endemic (endemism rate 53%) (Davis 1967; Davis et al., 1988; Güner, 2000; Yıldırım and Doğru Koca, 2004; Güneç, 2015; Oskay et al., 2018). Some *Erodium* species have been used to bleeding and diarrhea (Baytop 1999), chronic and acute rheumatic (Hussein 1985), prostate and other urinary tract diseases (Mosaddegh et al., 2012), and as antiviral and antioxidant (Sroka et al., 1994) in traditional medicine.

The pollen morphology of the Geraniaceae has been studied by many previous studies such as Erdtman (1952), Moore and Webb (1978), Oltmann (1967), Kuprianova and Alyoshina (1972), Hutchinson (1969) and Bortenschlager (1967). There are many taxonomical studies about *Erodium* species such as Raina (1985) carried out monographic studies of Geraniaceae family from Kashmir (India) and studied pollen and seed characters of *E. cicutarium* and *E. tibetanura* species. Ou and Kao (1994) analyzed general taxonomic and morphological properties of *Erodium moschatum* in Taiwan. Özbucak (1995) studied taxonomic and morphological characters of some *Erodium* species in Central Black Sea Region of Turkey. Parmaksız (1997) analyzed general pollen characters and pollen type of *Erodium acaule*, *E. cicutarium* and *E. ciconium* species in Tokat (Turkey). Shehata (2008) analyzed nine *Erodium* species in Egypt to find out the evidence of possible taxonomic significance. Naggar (2008) investigated seed morphology and seed coat sculpture of 14 native species of *Erodium* in Egypt and he emphasised that size, shape, epidermal cell patterns of seeds

were important for taxonomic of *Erodium* species. Recently, several studies about morphology, autecology, conservation biology, caryology, fruit, seed and pollen micromorphology of *E. somanum* and *E. pelargoniiflorum* carried out by Oskay (2010; 2017), Oskay et al. (2011; 2018). Ather et al. (2012) prepared palynology atlas of Pakistan and studied pollen morphology of *E. cicutarium* and *E. malacoides* species. Francis et al. (2012) studied general morphological, taxonomical, palinological properties of *E. cicutarium* in Canada.

Despite of many comprehensively studies which are carried out on morphological and taxonomical specifications of *Erodium* species, studies about palynological and seed micromorphological specifications of species are limited. Pollen and seed morphology are very important to characterize and classify any plant properly. The aim of the study is to expand morphological descriptions of studied species which includes their detailed pollen and seed specifications. These informations will be very useful for further studies on *Erodium* species. Also, these characters are also required for database preparation in this digital world by which further experiments or research will be done.

To the best our knowledge this is the first study about detailed micromorphology on pollen and seeds of *E. amanum* Boiss & Kotschy and *E. botrys* (Cav.) Bertol species and their systematic implications.

MATERIALS AND METHODS

The study is based on pollen and seed morphology of seven wild *Erodium* species from Hatay province (Table 1). The study area is located in the East Mediterranean region (35°48'-37°00'N latitude and 35°46'-36°41' E longitude). It has a typical Mediterranean climate, with an annual average temperature of 18.1 °C and average annual rainfall of about

1.078 mm, most of which falls during winter months. The temperatures varies 7-32 °C experienced during January and July respectively (Altay et al., 2016).

The examined seed and pollen samples were collected from their natural habitats (Table 1). The plant specimens have identified by using the keys in Flora of Turkey and The East Aegean Islands (Davis, 1967). All pollen grains for light microscope examination were prepared according to the standard procedure of Wodehouse (1935). In the palynological study, suitable samples were taken from these materials for SEM and light microscope (Olympus CX21FS1). Polar length (P), equatorial width

(E), P/E ratio, exhin and intin thickness, colpus and porus length (clg and plg), colpus and porus width (clt and plt) were measured on the average on 30 different pollen grains, and were assessed by the biometric method. Arithmetic means and standard deviations were also calculated. For SEM, pollen and seed samples were directly mounted on stubs. Samples were coated with gold in POLARON SC 7620 ionsputter and then observed by standard techniques using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5500 LV). Erdtman (1952) and Punt et al. (2007) was used for pollen terminology and Barthlott (1981, 1984) was used for seed terminology.

Table 1. Localities of the studied *Erodium* taxa in Hatay province.

Taxa	Locations
<i>E. acaule</i> (L.) Becherer & Thell	Erzin district, İcmeler, road side 323 m. 15.03.2015
<i>E. amanum</i> Boiss & Kotschy	Belen district, Atik plateau, rocky slopes 980 m. 05.07.2015
<i>E. botrys</i> (Cav.) Bertol	Yayladağı district, Kışlak, dry woodland, 715 m. 12.04.2015
<i>Erodium cicutarium</i> (L.) La'Herit subsp. <i>cicutarium</i>	Antakya district, Antakya Castle, grassland, 440 m. 14.04.2015
<i>E. gruinum</i> (L.) La'Herit	Yayladağı district, Yayladağı Barrage, rocky slopes, 800 m. 12.04.2015
<i>E. malacoides</i> (L.) La'Herit	Kırıkhan district, Alan plateau, rocky slopes, 1123 m. 02.04.2015
<i>E. moschatum</i> (L.) La'Herit	Kırıkhan district, Çataltepe, grassland, 180 m. 02.04.2015

RESULTS AND DISCUSSION

Pollen morphology

All palynological analysis has shown that the pollen grains are monad, isopolar, radially symmetrical. Pollen size measured as medium in the all species, while pollen shape found spheroidal and spheroidal-subprolate (Figure 1). According to our results, the biggest pollen size was found in *E. gruinum* (99.98 × 92.91 µm) and the smallest in *E. moschatum* (55.75 × 52.81 µm). The pollen shapes were generally spheroidal, those of in *E. botrys*, *E. gruinum* and *E. moschatum* taxa were spheroidal-subprolate. Their apertures were found to be tricolporate and equatorial views were circular and exine ornamentations were striate-reticulate in the all species (Figure 1). P/E ratio varied from 1.00 (*E. acaule*) to 1.07 (*E. gruinum*). Exine thicknesses

ranged from 3.53 µm (*E. amanum*) to 4.32 µm (*E. gruinum*); intine thicknesses ranged from 1.38 µm (*E. acaule*) to 2.20 µm (*E. cicutarium* subsp. *cicutarium*) respectively. The colpus length (clg) varied from 9.99 µm (*E. malacoides*) to 25.12 µm (*E. gruinum*); and colpus width (clt) varied from 3.45 µm (*E. cicutarium* subsp. *cicutarium*) to 7.23 µm (*E. gruinum*). The porus length (plg) varied from 10.76 µm (*E. cicutarium* subsp. *cicutarium*) to 16.66 µm (*E. botrys*); and porus width (plt) varied from 4.53 µm (*E. moschatum*) to 8.97 µm (*E. botrys*). Detailed results of palynological analyses were given in Table 2.

Raina (1985) determined that *E. cicutarium* had suboblate to oblate-spheroidal pollen grains, while we have found that this species had only spheroidal pollen grains. Exine ornamentation were medium size,

striate-reticulate surface. Similarly, Francis et al. (2012) reported that *E. cucitarium* had tricolporat and striate-reticulate surface and their results are similar to ours. Shehata (2008) studied pollen morphology of the Geraniaceae family from Egypt and similarly identified three types and three subtypes, based on the exine ornamentation. Although in that study it was reported that *E. cucitarium*, *E. gruinum*, *E. malacoides* and *E. moschatum* had prolate-spheroidal pollen grains, we have found that *E. cucitarium* and *E. moschatum* spheroidal pollen grains, while *E. gruinum* and *E. malacoides* spheroidal-subprolate pollen grains. The study emphasised that, pollen size (P×E) measured as

5236 μm in *E. cucitarium*, as 11766 μm in *E. gruinum*, as 5159 μm in *E. malacoides* and as 3360 μm in *E. moschatum*. However, in our study *E. cucitarium* as 2994 μm , *E. gruinum* as 9290 μm , *E. malacoides* as 3394 μm and *E. moschatum* as 2944 μm were found to be smaller size. Also, they reported that these species had striate-reticulate surface and it is in agreement with our results. Our results are consistent with previous study. These results show that there are several pollen characters of taxonomic significance in *Erodium*. The main palynological differences have been found especially in the pollen size and shape.

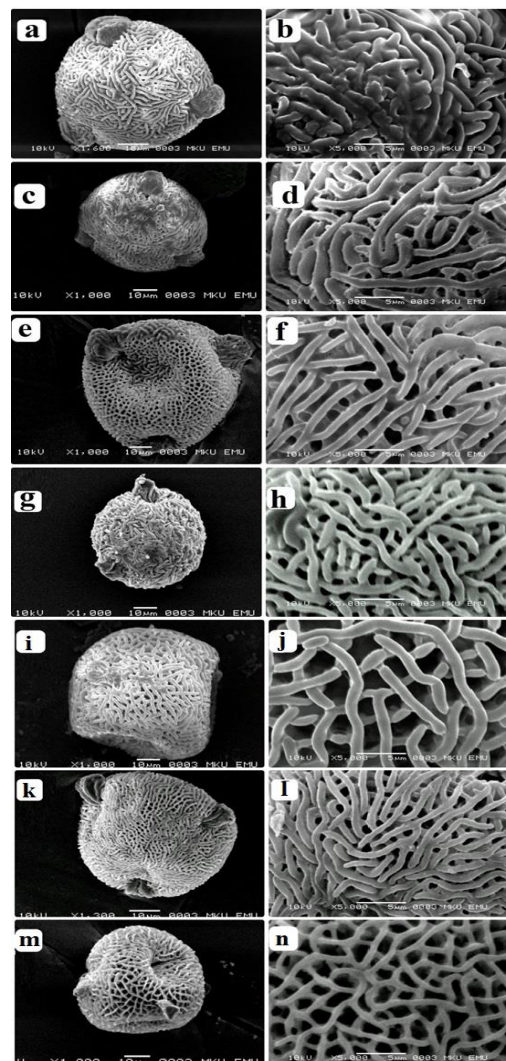


Figure 1. Pollen morphology of *Erodium* species (a-b: *E. acaule*, c-d: *E. amanum*, e-f: *E. botrys*, g-h: *E. cucitarium*, i-j: *E. gruinum*, k-l: *E. malacoides*, m-n: *E. moschatum*)

Table 2. Pollen morphological characters of the *Erodium* species studied.

Taxa	<i>E. acaule</i>	<i>E. amanum</i>	<i>E. botrys</i>	<i>E. cucitarium</i>	<i>E. gruinum</i>	<i>E. malacoides</i>	<i>E. moschatum</i>
P (µm)	55.55±3.64	56.40±2.59	69.66±3.93	56.01 ±3.31	99.98±4.01	59.97 ±2.98	55.75± 3.16
E (µm)	55.18±3.09	55.02±2.57	65.91±3.60	53.47±3.42	92.91±4.62	56.58±3.32	52.81±3.15
P/E	1.00	1.02	1.05	1.04	1.07	1.06	1.05
Shape	Sp	Sp	Sp-Subpro	Sp	Sp-Subpro	Sp-Subpro	Sp
Clg (µm)	11.15±1.12	11.02±0.96	10.76±0.82	11.14±0.54	25.12±3.20	9.99±1.04	11.27±1.41
Clt (µm)	4.99±1.83	6.50±7.34	4.76±1.48	3.45±0.54	7.23±1.17	3.84±0.77	3.96±1.23
Plg (µm)	11.53±1.08	12.15±1.28	16.66±2.35	10.76±2.30	11.91±0.54	12.81±1.77	11.60±0.79
Plt (µm)	5.72±0.86	5.61±0.74	8.97±1.93	5.38±2.03	6.53±0.54	6.15±0.66	4.53±0.56
Exine (µm)	3.87±0.64	3.53±0.83	4.27±1.01	4.26±0.72	4.32±0.65	3.98±0.90	3.79±0.62
Intine (µm)	1.38±0.46	1.65±0.41	1.88±0.69	2.20±0.62	1.57±0.58	1.79±0.50	1.42±0.45

Abbreviations: P – polar axis; E – equatorial axis; Clg – length of colpi; Clt – width of colpi; Plg – length of porus; Plt – width of porus; Sp – Spheroidal, Sp-Subpro – Spheroidal-subprolate

Seed morphology

The seeds dehiscing along with mericarps and seed surface of the all species were glabrous. The seed features of possible taxonomic importance in the examined taxa are given in Table 3. The seeds were 2.69 to 5.32 mm in length and 0.75 to 1.72 mm in width. Seed sizes varied greatly among the all species, with the smallest seeds in *E. acaule* (2.95 × 0.75 mm), and the largest in *E. amanum* (5.32 × 1.69 mm). Seed shape were found ovate-elliptic or oblanceolate. The seed coat surfaces of the examined taxa were determined as reticulate-foveate, rugose-foveate or bireticulate-foveate (Figure 2). The hilum were usually distinct and have basal position in all species. The periclinal wall of the cells is variously concave or flattened. The shape of the epidermal cells showed significant variation among the examined species. Rectangular cells in *E. acaule*, *E. cucitarium* and *E. malacoides*, square-polygonal cells in *E. gruinum* and *E. amanum*,

while polygonal cells observed in *E. moschatum* and *E. botrys* taxa (Figure 2).

In recent years, many workers studied seed morphology of *Erodium* species. For example, *E. cucitarium* described as conical seed shape, indistinct hilum, reticulate-areolate seed surface and elongate cell shape in Raina (1985); as narrow ovoid to oblanceolate seed shape, 3 × 1 mm, brown color, foveate seed surface and polygonal cell shape in Naggar (1992); as obovate seed shape, 2.60-3.05 × 0.85-1.10 mm, dark brown, distinct hilum and scalariform-reticulate seed surface in Parmaksız (1997); as narrow ovoid seed shape, 3 × 1 mm and light brown color in Francis et al. (2012); as oblanceolate seed shape, 2.6-3 × 0.6-1 mm, brown color, basal hilum and foveate seed surface in Ather et al. (2012). Similarly, we have found that this species had oblanceolate shape, 2.95 × 0.90 mm, brown color, basal hilum, reticulate foveate surface and rectangular cell shape.

Table 3. Seed morphological characters of the *Erodium* species studied.

Taxa	Seed shape	Seed length (mm)	Seed width (mm)	L/W seed	Seed surface	Cell shape
<i>E. acaule</i>	Ovate-elliptic	2.95±0.19	0.75±0.14	3.9	Rugose-foveate	Rectangular
<i>E. amanum</i>	Ovate-elliptic	5.32±0.42	1.69±0.20	3.1	Reticulate-foveate	Square-Polygonal
<i>E. botrys</i>	Oblanceolate	3.53±0.50	0.75±0.20	4.7	Rugose-foveate	Polygonal
<i>E. cucitarium</i>	Oblanceolate	2.95±0.10	0.90±0.12	3.3	Reticulate-foveate	Rectangular
<i>E. gruinum</i>	Oblanceolate	4.58±0.40	1.72±0.31	2.7	Bireticulate-foveate	Square-Polygonal
<i>E. malacoides</i>	Oblanceolate	2.69±0.23	0.83±0.12	3.2	Reticulate-foveate	Rectangular
<i>E. moschatum</i>	Oblanceolate	3.24±0.20	0.89±0.12	3.6	Rugose-foveate	Polygonal

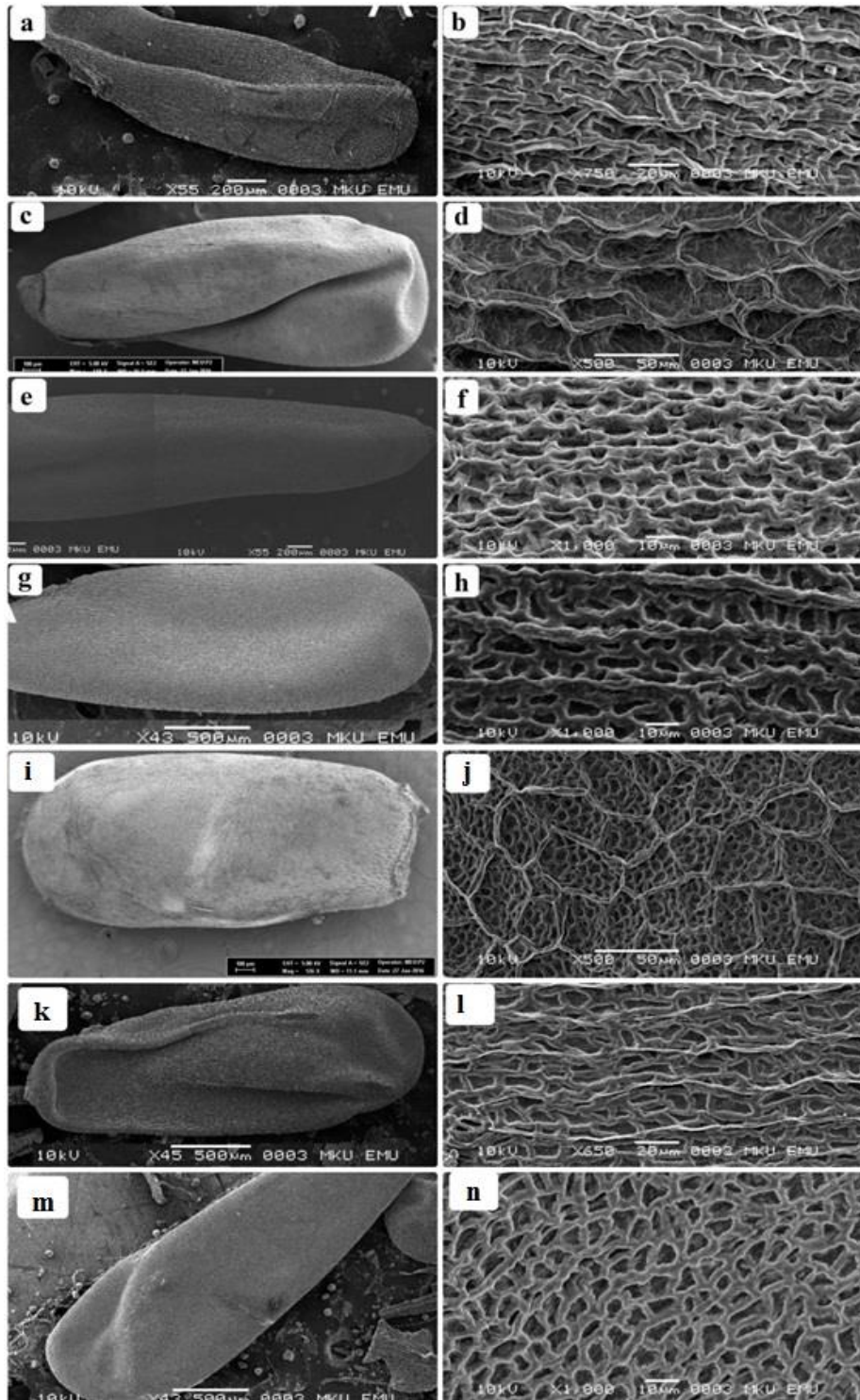


Figure 2. Seed micromorphology of *Erodium* species (a-b: *E. acaule*, c-d: *E. amanum*, e-f: *E. botrys*, g-h: *E. cicutarium*, i-j: *E. grunium*, k-l: *E. malacoides*, m-n: *E. moschatum*)

Parmaksız (1997) reported that *E. acaule* had obovate shape, $2.3-2.7 \times 0.7-0.9$ mm, brown color, distinct hilum, scalariform-reticulate surface while we have found that ovate-elliptic shape, 2.95×0.75 mm, brown color, distinct hilum, rugose foveate surface and rectangular

cell shape. Our results are similar to his results except shape and surface of seed. Although, Naggar (1992) emphasised that *E. grunium* had obclavate or cylindrical seed shape, 5.5×2 mm, brown, reticulate seed surface and polygonal cell shape, *E. moschatum* had narrow obovate seed

shape, 3×0.9 mm, brown, undulate seed surface and polygonal cell shape, and *E. malacoides* had obclavate or cylindrical seed shape, 5.5×2 mm, brown, reticulate seed surface and polygonal cell shape. Also, Ather et al. (2012) determined that *E. malacoides* had oblanceolate seed shape, $2.5-2.7 \times 0.7-0.8$ mm, dark brown, with basal hilum and scalariform seed surface. Similarly, the present study found that *E. grunium* had oblanceolate seed shape, 4.58×1.72 mm, brown, bireticulate-foveate seed surface and square-polygonal cell shape, *E. moschatum* had oblanceolate seed shape, 3.24×0.89 mm, brown, rugose-foveate seed surface and polygonal cell shape and *E. malacoides* had oblanceolate seed shape, 42.69×0.83 mm, brown, reticulate-foveate seed surface and rectangular cell shape.

These previous studies found data that could be useful in providing additional information for taxonomic delimitation at various levels in the genus. The findings of seed characteristics in this study are compared with the findings of seed characteristics by related previous studies, and it is seen that genus *Erodium* has its own distinct characters. These micromorphological characters like seed shape, size, surface ornamentation and epidermal cell patterns have revealed differences between *Erodium* species. Similarly, our results shown that seed size and surface ornamentation were significant characters of the investigated species. Our results are generally consistent with previous study.

This study is aimed to introduce pollen and seed micromorphological details of some *Erodium* species. The morphological characters of the investigated species were similar to those reported by various botanist in recent years. However, morphological findings including the pollen and seed features of *E. amanum* and *E. botrys* species was presented for the first time.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by Scientific Research Commission of Hatay Mustafa Kemal university (Project No: 11600). **Conflict of Interest:** The authors declare that there is no conflict of interest.

REFERENCES

- Altay V, Karahan F, Öztürk M, Hakeem KR, İlhan E, Erayman M, 2016. Molecular and Ecological Investigations on the Wild Populations of *Glycyrrhiza* L. Taxa Distributed in the East Mediterranean Area of Turkey. Journal of Plant Research, 129(6): 1021-1032.
- Ather A, Abid R, Qaiser M, 2012. The Seed Atlas of Pakistan -VII. Geraniaceae. Pakistan Journal of Botany, 44(3):1059-1064.
- Barthlott W, 1981. Epidermal and Seed Surface Characters of Plant: Systematic Applicability and Some Evolutionary Aspects. Nordic Journal of Botany, 1: 345-355.
- Barthlott W, 1984. Microstructural Features of Seed Surfaces, In: Heywood, VH. & Moore DM. (eds.): Current Concepts in Plant Taxonomy, Academic Press, pp. 95-105.
- Baytop T, 1999. Türkiye' de Bitkilerle Tedavi 2. Ed. Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, pp. 163.
- Bortenschlager S. 1967. Vorläufige Mitteilungen zur Pollenmorphologie in der Familie der Geraniaceae und ihre Systematische Bedeutung. Grana Palynology, 7: 400-468.
- Davis PH, 1967. *Erodium* L'Herit, In: Davis PH (ed): Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 2. Edinburgh University Press, Edinburgh, pp. 475-487.
- Davis PH, Mill RR, Tan K, 1988. *Erodium* L'Herit. In: Davis, PH. Mill, RR. Tan, K. (eds): Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 10. (Suppl. I.) Edinburgh University Press, Edinburgh, pp. 105-106.
- Erdtman G, 1952. Pollen Morphology and Plant Taxonomy. Angiosperms. Chronica Botanica Co., Waltham, Massachusetts.

- Fiz O, Vargas P, Alarcón ML, Aldasoro JJ, 2006. Phylogenetic Relationships and Evolution in *Erodium* (Geraniaceae) Based on trnL-trnF Sequences. *Systematic Botany*, 31(4): 739-763.
- Francis A, Darbyshire SJ, Legere A, Simard MJ, 2012. *Erodium cicutarium* (L.) L'Her. ex Aiton. *The Biology of Canadian Weeds*, 151, *Canadian Journal of Plant Science*, 92: 1359-1380.
- Günenç M, 2015. Hatay'da Yayılış Gösteren Bazı *Erodium* L. (Geraniaceae) Türlerinin Anatomik, Morfolojik ve Palinolojik Özellikleri, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC, 2000. *Erodium* L'Herit. In: Güner, A. Özhatay, N. Ekim, T. Başer, KHC. (eds): *Flora of Turkey and East Egean Islands*, Vol 11 (Suppl. II). Edinburgh University Press, Edinburgh, pp.74-75.
- Hussein FTK, 1985. *Medicinal Plants in Libya*, 1st ed., Arab Encyclopedia House, Beirut-Lebanon, p. 436.
- Hutchinson J, 1969. *Evolution and Phylogeny of Flowering Plants*. Academic Press, London.
- Kuprianova LA, Alyoshina LA, 1972. Pollen and Spores of Plants from the Flora of European Part of USSR. Vol. I. p. 170. *Acad. Sci. U.S.S.R. Komarov. Bot. Inst*
- Moore PD, Webb JA, 1978. *An Illustrated Guide to Pollen Analysis*. Hodder and Stoughton, London.
- Mosaddegh M, Naghibi F, Moazzeni H, Pirani A, S. Esmaeili S, 2012. Ethnobotanical Survey of Herbal Remedies Traditionally Used in Kohghiluyeh va Boyer Ahmad Province of Iran. *Journal of Ethnopharmacology*, 141(1): 80-95.
- Naggar SE, 1992. Seed Morphology and Taxonomy of the Egyptian Species of *Erodium* L'HERIT.(Geraniaceae). *Feddes Repertorium*, 103: 345-350.
- Oltmann O, 1967. Pollen Morphologisch-Systematische Urzersuchungen innerhalb der Geraniales. *Dissert Botany*, 11: 163.
- Oskay DA, 2017. Morphological Study on Dioecious Endemic *Erodium somanum* H. Peşmen (Geraniaceae), critically endangered in Turkey. *Acta Botanica Croatica*, 76: 27-31.
- Oskay D, Altan Y, Kesercioğlu T, 2011. Investigation of Pollen Features and Chromosome Numbers of *Erodium somanum*. *Biodiversity and Conservation*, 4(1): 186-190
- Oskay D, Minareci E, Alçitepe EA, 2018. Morphological Study on Endemic *Erodium pelargoniiflorum* (Geraniaceae), from Turkey. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 14(2): 251-255.
- Ou JC, Kao MT, 1994. *Erodium moschatum* (L.) L'Her. (Geraniaceae) A newly Naturalized plant for Taiwan. *Taivania*, Vol.38.
- Özbucak S, 1995. Orta Karadeniz Bölgesinde bazı *Erodium* L'herit.(Geraniaceae) Türleri Üzerine Taksonomik Bir Çalışma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Parmaksız İ, 1997. Tokat İlinde Yayılış Gösteren *Erodium* L'Herit (Geraniaceae) Türleri Üzerinde Taksonomik ve Palinolojik Araştırmalar, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimlerim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Raina SK, 1985. *Monographic Studies on Geraniaceae of Kashmir*. University of Kashmir, India, Doctoral Thesis (Printed).
- Shehata AA, 2008. Pollen morphology of Egyptian Geraniaceae: An assessment of taxonomic value. *International Journal of Botany*, 4: 67-76.
- Sroka Z, Bodalska HR, Mażol I, 1994. Antioxidative Effect of Extracts from *Erodium cicutarium* L. *Z Naturforsch C.Nov-Dec*;49(11-12): 881-884.
- Wodehouse RP, 1935. *Pollen Grains*. New York, Mc Graw-Hill Co. Press., 574 pp.
- Yıldırım Ş, Doğru-Koca A, 2004. A New Species from Turkey, *Erodium aytacii* Yıldırım & A. Doğru-Koca (Geraniaceae), *The Herb Journal of Systematic Bot* 11: 1-6.

Kars İli Sınırlarında Yaşayan Erkek Kör Farelerin [*Nannospalax nehringi* (2n=50)] (Satunin 1898) (Rodentia: Spalacidae) Mandibulaları Üzerinde Morfometrik Çalışmalar

Semine DALGA^{1*}, Kadir ASLAN¹, Barış YILDIZ²

ÖZET: Araştırmada Kars ili merkezinden toplanan 13 adet subadult erkek kör fare *Nannospalax nehringi* (Satunin, 1898) (Rodentia: Spalacidae) (2n=50) mandibula'sı kullanıldı. Öncelikle mandibula'lar üzerindeki deri ve kaba etler uzaklaştırıldı. Daha sonra mandibula'lar kontrollü bir şekilde suda kaynatılarak maserasyon işlemine tabi tutulup temizlendi. Ardından dijital kumpas (0.01, BTS, Eng) ile mandibula'lardan ölçüler alındı. Elde edilen ölçülerin ortalama, standart sapma ve pearson korelasyon testi SPSS (20.0) paket programı yardımıyla yürütüldü. Mandibul'a üzerindeki noktaların belirlenmesinde Driesch AVD 1976 esas alındı. Maserasyon işlemi sonunda mandibula'ların symphysis mandibula'dan ayrılmadığı ve mandibula'lar üzerinde inciciv ve molar dişlerin varlığı görüldü. I ve II numaralı inciciv dişlerin radix dentisleri alveoli dentalesler içerisinde caudal yöne doğru "C" harfi şeklinde kıvrım yaptığı görüldü. Mandibula'nın proc. coronoideus, proc. condylaris, proc. alveolaris ve proc. angularis olmak üzere 4 adet processus'a sahip olduğu görüldü. Mandibula'nın belirgin bir foramen mentale'ye sahip olduğu tespit edildi. Foramen mandibula'nın for. mentaleye nazaran daha geniş ve belirgin olduğu görüldü. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda en büyük uzunluğun infradentale ile proc. alveolaris arasında olduğu görüldü(U11). Sol taraf korelasyon analizine göre sırasıyla (U1/U8), (U6/U5), (U11/U13) uzunlukları arasında pozitif yönde güçlü korelasyonun olduğu saptandı. Benzer şekilde sağ taraf korelasyon analizinde ise (U6/U5) ve (U11/U13) uzunlukları arasında pozitif güçlü korelasyon olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: Anatomi, Morfometri, *Nannospalax nehringi*.

Morphometric Studies on the Mandible of Male Mole Rats [*Nannospalax nehringi* (2n = 50)] (Satunin 1898) (Rodentia: Spalacidae) in Kars Province

ABSTRACT: In the study, the mandibles of 13 subadult male *Nannospalax nehringi* (2n = 50 captured in Kars location were used. Firstly, after removing the skin and muscle on the mandible, the mandibles were subjected to maceration in a controlled manner by boiling in water and cleaned. Then, measurements of the mandible were performed with digital caliper (0.01, BTS, Eng). Determination of mean and standard deviation values of the obtained measurements and Pearson correlation test were performed with SPSS (20.0) software. Driesch 1976 was used to determine the points on the mandible. At the end of the maceration process, it was observed that the mandible did not separate from the symphysis mandible. Additionally incisors and molar teeth were seen on the mandible. Radix dentis of the incisor teeth I and II curved in "C" shape through the caudal direction in the alveoli dentales. It was seen that, the mandible has 4 processes including proc. coronoideus, proc. condylaris, proc. alveolaris and proc. angularis. In addition, foramen mandible is wider and more prominent than the mental foramen. As a result of the statistical analysis, it was determined that maximum distance is between the infradentale and proc. alveolaris (L11). According to the left side correlation analysis, it was found that there was a strong positive correlation between the (L1/L8), (L6/L5) and (L11/L13) lengths respectively. Similarly, positive strong correlation was observed between (L6/L5) and (L11/L13) lengths in the right side correlation analysis.

Key words: Anatomy, Morphometry, *Nannospalax nehringi*.

¹ Semine DALGA (Orcid ID: 0000-0001-7227-2513), Kadir ASLAN (Orcid ID: 0000-0002-7617-0175), Kafkas Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Anatomi AD, Kars, Turkey

² Barış YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-8432-4556), Kafkas Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Fizyoloji AD, Kars, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Semine DALGA, e-mail: sdalga91@gmail.com

GİRİŞ

Spalacidae familyasına ait türler Paleartik bölgenin memeli türlerinden olup, Kuzey Afrika'nın Akdeniz kıyıları da dâhil olmak üzere Doğu Avrupa, Kafkaslar ve Ortadoğu üçgeni içerisinde yayılış gösterirler (Topachevskii, 1969; Wilson ve Reeder, 2005). Anadolu coğrafyasında ise kuzey ve güney kıyı kesimler dışındaki tüm alanlarda yayılış gösteren bu hayvanlar kör fare olarak da bilinmektedir. Yer altında açtıkları toprak galerilerinde yaşayan kör fareler soliter canlılardır (Coşkun ve Alaettin, 2013).

Gromov ve ark., (1981), *Nannospalax* ve *Spalax*'ın (*Nannospalax ehrenbergi*, *N. nehringi*, *N. leucodon*, *Spalax giganteus*, *S. arenarius*, *S. microphthalmus*, *S. polonicus* ve *S. graecus*) olmak üzere 8 tür ile temsil edildiğini bildirmiştir.

Nannospalax nehringi ilk olarak, Satunin, (1898) tarafından İğdır Kazkoparan'dan toplanan örneklerle tanımlanmıştır. Karyolojik özellikleri ilk defa Matthey, (1959) tarafından yapılmıştır. *Nannospalax nehringi*'nin Kafkasya ve Anadolu coğrafyasında yayılış gösterdiği literatürler de belirtilmektedir (Corbet ve Hill, 1991; Ellerman ve Morrison-Scott, 1951; Topachevskii, 1969). Tamamen vejetaryen beslenen *N. nehringi*, Anadolu coğrafyasında kuzey ve güney kıyı şeritleri hariç her bölgede yayılış göstermekte ve aynı zamanda birçok karyotipik fenotip ile de temsil edilmektedir (Coşkun ve ark., 2009).

Morfometrik analizler, tür içi ve tür dışı birçok osteolojik değerlendirmenin yanı sıra fosil modellerin oluşturulmasında ve tür içi fenotipik varyasyonların belirlenmesinde sıklıkla kullanılan yöntemler bütünüdür (Ketani ve Sağsöz, 2009; Çakır ve ark., 2012). Mandibula formasyonunun ise, hayvanın beslenme tarzı başta olmak üzere birçok fizyolojik, genetik, mekanik ve çevresel unsurdan etkilendiği bilinmektedir (Fujita ve ark., 2004; Rohlf ve Marcus, 1993). Gelişiminde çok sayıda faktörün etkili olması nedeniyle farklı hayvan türlerine ait mandibulalar üzerinde birçok morfometrik

çalışma yapılmıştır (Onar ve ark., 1999; Alpak, 2003; Yalçın ve ark., 2007; İnce ve Pazvant, 2010; Akbulut ve ark., 2014; Gürbüz ve ark., 2016; Dalğa ve ark., 2017). Kör fareler üzerine ise çeşitli morfolojik ve anatomik çalışmalar yapılmıştır (Ketani ve ark., 2017; Ozkan, 2007). Fakat yapılan literatür taramalarında *Nannospalax nehringi* türü erkek kör farelerin mandibula'sının değerlendirildiği herhangi bir morfometrik araştırmaya rastlanılmamıştır. Bu yönüyle, mevcut araştırmamızda *Nannospalax nehringi*'nin (2n=50) makro-anatomik özelliklerden ziyade mandibula'larına ait morfometrik özelliklerinin ortaya çıkartılmasıyla literatüre bilgi kazandırmak amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada kullanılan mandibula örneklerinin tamamı, Kars il merkezinden yakalanmış 13 subadult erkek *Nannospalax nehringi*'den (2n=50) elde edilmiştir. Araştırmada kullanılan kör fareler, Kafkas Üniversitesi kampüs sınırları içerisinde 2 ve kampüs sınırına yakın bulunan 1 farklı popülasyondan 28.09.2016 - 09.10.2016 tarihleri arasında yapılmış 5 arazi çalışması sonucu yakalanmıştır. Kör farelerin mandibula'ları, Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı'nda yapılmış tez çalışmasından arta kalan başlardan elde edilmiştir. Mevcut çalışma için gerekli izin ise Kafkas Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan 25.10.2018 tarihinde alınan KAÜ-HADYEK/2018-077 sayılı izin ile sağlanmıştır. Çalışmada ilk olarak mandibula üzerindeki deri ile kaba etleri uzaklaştırılmıştır. Daha sonra mandibula'lar kontrollü bir şekilde suda kaynatılarak maserasyon işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir. Mandibula'lar, kurutulduktan sonra dijital kumpas (0.01, BTS, Eng) yardımıyla referans noktalarından ölçümler alınmıştır. (Kara, 2002, Enomoto ve ark. 2010). Elde edilen sayısal verilerin, ortalama değerleri, standart sapma ve pearson korelasyon testi

sonuçları SPSS (20.0) paket programı yardımıyla hazırlanmıştır. Mandibul'a üzerindeki anatomik noktaların isimlendirilmesinde Nomina

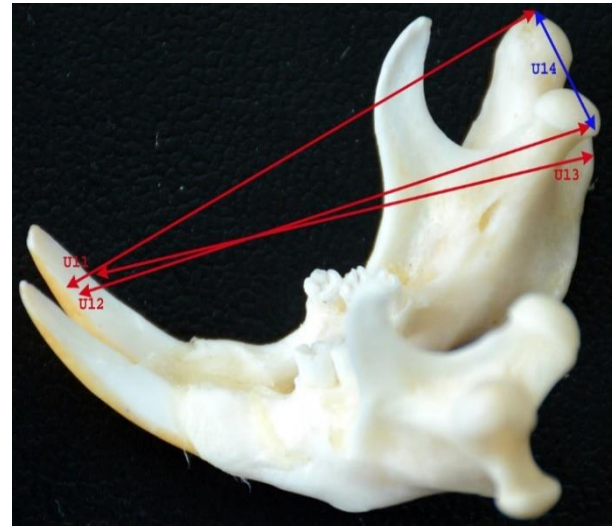
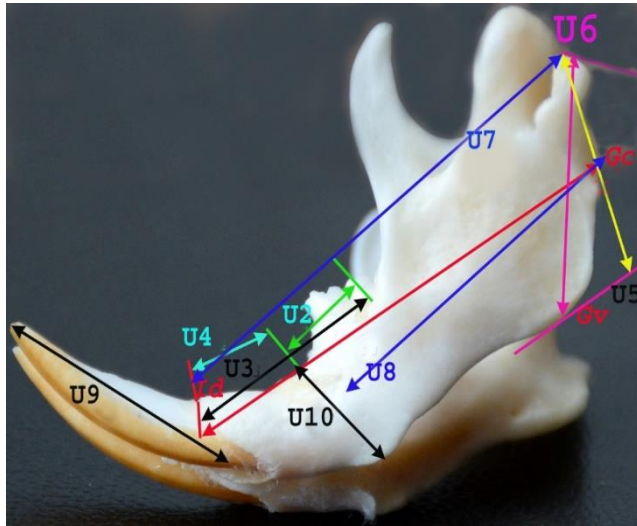
Anatomica Veterinaria (ICVGAN, 2017) terimleri esas alınmıştır.



Resim 1: Kör farelerin toplandığı arazilerin uydu görüntüsü

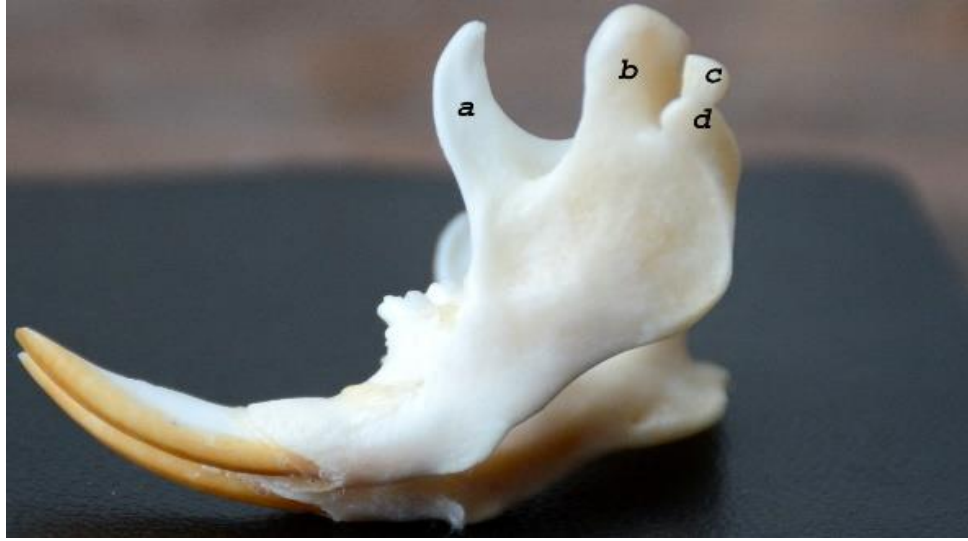
Çizelge 1. Kör farelerin yakalandığı arazilerin koordinatları ve arazi çalışmasının yapıldığı alanların yaklaşık metre kare değerleri.

	Koordinat	Alan (m ²)
1. Arazi Çalışması	40°34'43.40"K 43°03'34.21"D	~ 23.402 m ²
2, 3 ve 4. Arazi Çalışması	40°34'27.53"K 43°02'21.55"D	~ 28.087 m ²
5. Arazi Çalışması	40°34'47.70"K 43°03'32.40"D	~ 15.354 m ²



Resim 2. Mandibula'nın ölçüm noktaları ve değerleri

U1: Infradentale ile gonion caudale arasındaki uzunluk; **U2:** Molar dişler arası uzunluk; **U3:** Infradentale ile 3.molar dişin alveolar aboral kenarı arasındaki uzunluk; **U4:** Diastema'nın uzunluğu, Infradentale ile 1. premolar dişin alveolar oral kenarı arasındaki uzunluk; **U5:** Ramus mandibulae yüksekliği, Gonion ventrale ile proc. condylaris'in en uç noktası arası uzunluk; **U6:** Proc. condylaris'in facies articularis'ine paralel geçen düzlem ile gonion ventrale arasındaki uzunluk; **U7:** Infradentale ile proc. condylaris'in en uç noktası; **U8:** For. mentale'nin caudal kenarı ile gonion caudale arasındaki uzunluk; **U9:** Mandibular dişin corona uzunluğu, Mandibular insiciv dişlerin uç noktası ile bu dişlerin alveol'ünün uç noktaları arasındaki uzunluk **U10:** Menthon ile 1. premolar dişin masticator yüzünün uç noktası arasındaki uzunluk; **U11:** Proc. alveolaris ile insiciv diş arası uzaklık; **U12:** Proc. condylaris ile insiciv diş arası uzaklık; **U13:** Proc. angularis ile insiciv diş arası uzaklık; **U14:** Proc. condylaris ile proc. angularis arası uzaklık.



Resim 3: Mandibula üzerindeki çıkıntılar; **a:** proc. coronoideus, **b:**proc. alveolaris, **c:**proc. condylaris, **d:** proc. angularis

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kars ili merkezinden toplanan *Nannospalax nehringi* türüne ait subadult erkek mandibula örneklerinden alınan ölçülerin ortalama değerleri, standart sapma ve korelasyon analiz sonuçları Çizelge 2 ve Çizelge 3’de özetlenmiştir. İstatistiksel veriler, aynı zamanda sağ-sol mandibula arasındaki önemliliği de ortaya koymaktadır.

Maserasyon işlemi sonunda mandibula’ların symphysis mandibula’dan ayrılmadığı ve mandibula üzerinde yalnızca inciciv ve molar dişlerin varlığı belirlenmiştir. Premolar ve canin dişler ise görülmemiştir. İnciciv dişin alveoli dentales içerisinde seyredip caudal yönde “C” harfi şeklinde büküldüğü görülmüştür. *Nannospalax nehringi*’nin (2n=50) bir yarımdaki mandibular diş sayısının inciciv 1, canin 0, premolar 0 ve molar 3 olduğu tespit edilmiştir (1-0-0-3, İ-C-P-M). Canin ve premolar dişlerin olmamasından dolayı uzun ve geniş bir diastema mevcuttur. Mandibula’nın ventral kenarının horizontal düzleme paralel olduğu görülmüştür. Mandibula’nın proc. coronoideus, proc. condylaris, proc. alveolaris (Lajos 1909) ve proc. angularis olmak üzere 4 tane processus’a sahip olduğu belirlenmiştir (Resim 2/a,b,c,d).

Mandibul’a üzerinde belirgin bir foramen mentale’nin varlığı söz konusudur. For. mandibula for. mentale’ye nazaran daha geniş yapıya sahiptir. Proc. alveolaris’in yükseklik olarak proc. condylaris’i aştığı görülmüştür. Proc. coronoideus’un caudale doğru kıvrıldığı proc. condylaris ile arasında yarım ay benzeri bir eğrilik oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca mandibula’nın medial yüzünde proc. alveolaris ve proc. coronoideus arasında sayıca fazla beslenme deliğine rastlanmıştır.

Yapılan tanımlayıcı istatistiksel analiz sonucu, erkek kör farelerin mandibula uzunluğu göz önüne alındığında rakamsal olarak en büyük uzunluğun infradentale ile processus alveolaris arasında olduğu tespit edilmiştir (Çizelge-2/U11).

Korelasyon analizinin mevcut olduğu Çizelge’ 3 de ise yapılan değerlendirme sonucu sol taraf korelasyon analizine göre sırasıyla (U1/U8), (U6/U5) ve (U11/U13) uzunlukları arasında pozitif yönde güçlü korelasyonun olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde sağ taraf korelasyon analizinde de (U6/U5) ve (U11/U13) uzunlukları arasında pozitif güçlü korelasyon olduğu görülmüştür. Negatif yönde yapılan değerlendirmelerde de sol ve sağ taraf verilerinde istatistiksel olarak zayıf ve güçlü bir korelasyona rastlanılmamıştır.

Çizelge 2: Erkek *Nannospalax nehringi* (2n=50) türü kör fare Mandibularlarının sağ/sol ortalama ve standart sapma değerleri

Uzunluk	Sağ taraf ort. ve standart sapma değerleri	Sol taraf ort. ve standart sapma değerleri
U1	31.54±3.50	31.51±3.15
U2	8.11±.58	7.99± .57
U3	20.02± 2.22	20.02± 2.19
U4	12.28± 1.36	12.29± 1.07
U5	18.35± 2.09	18.55± 1.98
U6	17.51± 2.00	18.06± 1.69
U7	27.73± 2.92	28.08± 3.04
U8	18.79± 1.97	18.72± 1.81
U9	17.49± 1.90	17.50± 2.27
U10	8.54± .84	8.58± .96
U11	34.62± 3.64	34.46± 4.09
U12	33.77± 4.54	33.78± 4.56
U13	32.47± 3.95	32.13± 4.07
U14	9.84± 1.35	9.84± 1.35

Çizelge 3: Erkek *Nannospalax nehringi* (2n=50) türü körfarelerde sağ ve sol mandibula morfometrik değerlerinin korelasyon analizi (*: P< 0.05. **: P< 0.01)

→sol	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11	U12	U13	U14
↓sağ														
U1	1	.061	.703*	.477	.742**	.698*	.674*	.912**	.641*	.774**	.822**	.665*	.893**	.797**
U2	-.162	1	-.022	.183	.046	.041	.121	.087	-.333	.131	-.204	-.157	-.137	-.025
U3	.670*	-.317	1	.852**	.888**	.876**	.829**	.686*	.462	.641*	.816**	.840**	.836**	.836**
U4	.430	-.033	.817**	1	.815**	.781**	.804**	.558	.310	.708**	.623*	.717**	.604*	.748**
U5	.813**	-.300	.900**	.732**	1	.983**	.893**	.792**	.588*	.763**	.909**	.900**	.881**	.952**
U6	.736**	-.227	.877**	.766**	.972**	1	.871**	.787**	.559	.675*	.857**	.845**	.840**	.917**
U7	.781**	-.127	.806**	.711**	.874**	.866**	1	.697*	.625*	.767**	.790**	.694*	.714**	.847**
U8	.963**	-.169	.587*	.420	.802**	.749**	.706*	1	.644*	.787**	.775**	.643*	.843**	.856**
U9	.748**	-.307	.579*	.404	.832**	.816**	.679*	.807**	1	.670*	.664*	.497	.653*	.700*
U10	.765**	-.149	.735**	.679*	.895**	.847**	.848**	.750**	.864**	1	.736**	.660*	.753**	.869**
U11	.873**	-.375	.886**	.601*	.945**	.907**	.838**	.825**	.805**	.807**	1	.931**	.950**	.910**
U12	.744**	-.444	.868**	.644*	.899**	.860**	.715**	.723**	.721**	.724**	.947**	1	.903**	.868**
U13	.898**	-.360	.779**	.504	.917**	.860**	.741**	.896**	.864**	.810**	.964**	.923**	1	.910**
U14	.852**	-.309	.839**	.674*	.937**	.926**	.842**	.848**	.879**	.870**	.947**	.886**	.916**	1

Kör fareler üzerinde yapılan çalışmaların çoğunun baş kemiklerine ait çalışmalar olduğu ve bunların karyolojik olarak tür belirlemeye yönelik olduğu literatürde görülmektedir. Fakat kafatası ile ilgili de makroanatomik çalışmaların da olduğu önceki çalışmalardan anlaşılmaktadır (Coşkun, 2003; Ketani ve ark., 2017). Mevcut çalışmamızdaki *Nannospalax nehringi* türü kör fare mandibula'larına ait makro-anatomik yapıların ise (Ketani ve ark., 2017) tarafından

yapılan araştırmada sunulan bilgiler ile bazı benzerlikler gösterdiği görülmektedir.

Porsuk ve bazı rodentlerin her bir mandibula yarımına ait diş formülü 1-0-1-3 (I-C-P-M) olduğu literatürler de bildirilmiştir (Weichert, 1970; Demirsoy, 1992). Ayrıca literatürlerde ağaç sincabı ve yer sincabının diş formüllerinin sırasıyla 1-0-1-3 ve 1-0-2-3 olduğu bildirilmiştir (Yalçın ve Arslan, 2009). (Ketani ve ark., 2017) yaptıkları çalışmada ise *N.*

nehringi'ye ait her bir mandibula yarımının diş formülünü 1-0-0-3 olarak bildirmişlerdir. Bu durum çalışmamız sonuçları ile benzerlik göstermektedir (1-0-0-3. I-C-P-M).

Ellerman, (1948) ile Ellerman ve Morrison-Scott, (1951) çalışmalarında proc. alveolaris'in yüksekliğinin proc. condylaris'i aşmadığını belirtmiştir. Harrison ve Bates (1991) de *Spalax leucodon* üzerine yaptıkları çalışmada benzer şekilde proc. alveolaris'in proc. condylaris'e ulaşmadığını ifade etmişlerdir. Bu durum Ketani ve ark., (2017) tarafından *N. nehringi* üzerine yapılan güncel çalışmada da bu şekilde belirtilmiştir. Fakat mevcut çalışmamızda, Kars ili sınırlarından toplanan *N. nehringi* (2n=50) türü erkek kör farelerde proc. alveolaris'in yükseklik olarak proc. condylaris'i aştığı görülmüştür. Çalışmamızda proc. coronoideus'un Ketani ve ark., (2017)'nin çalışmasındaki proc. coronoideus'a nazaran daha uzun ve caudale doğru kıvrılıp yarım ay şeklinde keskin kenarlara sahip olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada Kars ili sınırlarından toplanan *N. nehringi* (2n=50) türüne ait erkek bireylerin mandibula'larından elde edilen değerlerin morfometrik olarak incelenmesi, sağ/sol yönlü olarak istatistiksel anlamı ve mandibula üzerinde ki referans noktalar arasında ölçülen uzunlukların korelasyon ilişkisinin saptanması sonucunda elde edilen bilgilerin literatüre katkı yapacağı düşünülmektedir.

SONUÇ

Sonuç olarak sağ ve sol mandibula'nın morfometrik değerleri karşılaştırıldığında aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığın olmadığı kanaatine varılmıştır ($P > 0.05$).

Ayrıca Kars ili sınırlarında yaşayan erkek *Nannospalax nehringi* (2n=50) kör fare mandibula'ları üzerine yapılan bu morfometrik çalışmadan elde edilen verilerin ileride yapılacak zoo-arkeolojik, morfometrik ve taksonomik

araştırmalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbulut Y, Demiraslan Y, Gürbüz İ, Aslan K, 2014. Yeni Zelanda tavşanı (*Oryctolagus cuniculus* L.)'nda cinsiyet faktörünün mandibula morfometrisine etkisi. Fırat Üniv Sağıl Bil Vet Derg, 28(1): 15–18.
- Alpak H, 2003. Morphometry of the mandible of German Shepherd Dog (Alsatian) puppies using computed tomographic analysis. Isr. J. Vet. Med., 58(1): 15–17.
- Çakır A, Yıldırım İ, Ekim O, 2012. Craniometric measurements and some anatomical characteristics of the cranium in Mediterranean Monk Seal (*Monachus monachus*, Hermann 1779). Ank. Üniv Vet Fak Derg, 59: 155–162.
- Corbet GB, Hill JE, 1991. A world list of mammalian species. Natural History Museum Publications.
- Coşkun Y, 2003. A study on the morphology and karyology of *Nannospalax nehringi* (Satunin, 1898) (Rodentia: Spalacidae) from Northeast Anatolia, Turkey. Turk. J. Zool, 27(3): 171–176.
- Coşkun Y, Alaettin K, 2013. Iğdır Yöresinde Yaşayan Kör farelerin (*Nannospalax*) (Rodentia: Spalacidae) Karyolojik Özellikleri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg, 3(2): 119–121.
- Coşkun Y, Kaya A, Yürümez G, 2009. Chromosomal forms of the Mole Rat, *Nannospalax nehringi* (Satunin, 1898), from the Van Lake Basin in Eastern Turkey: (Mammalia: Rodentia). Zool. Middle East, 48(1): 17–24.
- Dalğa S, Aslan K, Kırbaş G, 2017. Hemşin Koyunu Mandibula'sı Üzerinde Morfometrik Bir Çalışma. Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg, 12(1): 22-27.
- Demirsoy A, 1992. Yaşamın Temel Kuralları-Rodentia. Ankara: Meteksan Anonim Sirketi.
- Ellerman JR, 1948. Key to the Rodents of South-West Asia in the British Museum Collection, in: Proceedings of the Zoological Society of London. Wiley Online Library, pp. 765–816.
- Ellerman JR, Morrison-Scott TCS, 1951. Checklist of Palaearctic and Indian mammals, 1758-1946. Printed by order of the Trustees of the British Museum.
- Enomoto A, Watahiki J, Yamaguchi T, Irie T, Tachikawa T, Maki K, 2009. Effects of mastication on mandibular growth evaluated by microcomputed tomography. Eur. J. Orthod., 32(1): 66–70.

- Fujita T, Ohtani J, Shigekawa M, Kawata T, Kaku M, Kohno S, Tsutsui K, Tenjo K, Motokawa M, Tohma Y, 2004. Effects of sex hormone disturbances on craniofacial growth in newborn mice. *J. Dent. Res.*, 83(3): 250–254.
- Gromov IM, Baranova GI, Baryshnikov GF, 1981. Catalog of the mammals of USSR.
- Gürbüz İ, Demiraslan Y, Gülbaz F, Aslan K, 2016. Malakan Atı mandibulasının cinsiyete göre morfometrik özellikleri. *Eurasian J Vet Sci*, 32(3): 136–140.
- Harrison DL, Bates PJJ 1991. *The Mammals of Arabia*. England: Har. Zool. Museum Pub. UK.
- International Committee on Veterinary Gross Anatomical Nomenclature (ICVGAN) 2017. General Assembly of the World Association of Veterinary Anatomists. *Nomina Anatomica Veterinaria*. 6th edition. Gent.
- İnce NG, Pazvant G, 2010. Morphometry of the mandible in rats (Wistar Albino). *Vet. Fakültesi Derg. İstanbul*, 36(1): 51–56.
- Kara ME, 2002. Ratlarda gelişme döneminde sigara inhalasyonunun iskelet sistemi üzerine etkisinin morfometrik yöntemlerle belirlenmesi. *İstanb. Üniversitesi Sağlık Bilim. Enstitüsü Anat. Anabilim Dalı Doktora Tezi*, İstanbul.
- Ketani MA, Sağsöz H, 2009. Sıçanlarda mandibular kondilin histolojik yapısı üzerine cinsiyetin etkilerinin histomorfometrik olarak incelenmesi. *Atatürk Üniversitesi Vet. Bilim. Derg.*, 1(4): 31–38.
- Ketani Ş, Kiliç M, Erdoğan S, Kaya A, Coşkun Y, 2017. A Macro-Anatomical Investigation of the Some Skull Bones of Nehring's Blind Mole Rats (*Spalacidae: Nannospalax nehringi*). *Anat. Histol. Embryol.*, 46(3): 232–239.
- Matthey R, 1959. Formules chromosomiques de Muridae et de Spalacidae. La question du polymorphisme chromosomique chez les Mammifères. *Rev Suisse Zool*, 66(5): 175–209.
- Onar V, Kahvecioğlu O, Mutuş R, Alpak H, 1999. Alman kurt köpeklerinde mandibula'nın morfometrik analizi. *Turk. J. Vet. Anim. Sci.*, 23(2): 329–334.
- Ozkan ZE, 2007. Macro-anatomical investigations on the skeletons of mole-rat (*Spalax leucodon* Nordmann) III. Skeleton axiale. *Vet. Arh.*, 77(3): 281.
- Rohlf FJ, Marcus LF, 1993. A revolution morphometrics. *Trends Ecol. Evol.*, 8(4): 129–132.
- Satunin K, 1898. *Spalax nehringi* nov. spec. *Zool Anz.*, 21(558): 314–315.
- Topachevskii V, 1969. *The Fauna of the USSR: Mammals, Mole Rats, Spalacidae*, 3rd ed. Leningrad.
- Weichert CK, 1970. *Rodentia. Anatomy of the Chordates*. London: McGraw-Hill.
- Wilson DE, Reeder DM, 2005. *Mammal species of the world: a taxonomic and geographic reference*. JHU Press.
- Yalçın H, Arslan A, 2009. Ağaç ve yer sincaplarının (Rodentia: Sciuridae) kafa kemikleri üzerinde karşılaştırmalı morfolojik bir araştırma. *Atatürk Üniversitesi Vet. Bilim. Derg.*, 4(2): 87–95.
- Yalçın H, Kayış SA, Arslan A, 2007. Ağaç, yer sincabı ve ratın mandibula'sı üzerinde karşılaştırmalı makro-anatomik, mekanik ve geometrik morfometrik çalışma. *Vet. Bilim. Derg.*, 23(1): 83–95.

Süt Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtımının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Elif ÖZMETİN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, yüksek kirletici yükleri ile karakterize edilen süt endüstrisi atıksularının kimyasal arıtımı amaçlanmıştır. Arıtımda koagülant olarak demir III klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) kullanılmış, her iki koagülant için optimizasyon metodu olarak yanıt yüzey yönteminin (YYY) merkezi kompozit tasarımı (MKT) uygulanarak atıksudan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) giderimleri incelenmiştir. Yöntem yardımıyla KOİ ve AKM giderim verimlerinin hesaplanabileceği denklemler elde edilmiş, arıtma prosesini etkileyen en önemli parametreler ortaya konularak giderimleri maksimum yapan şartlar belirlenmiştir. Demir III klorür ile yapılan çalışmalarda KOİ ve AKM giderim verimlerini maksimum yapan şartlar; pH: 7.41, doz: 158.579 mg L⁻¹ elde edilmiş ve bu şartlarda KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla %80.84 ve %98.10 olmuştur. Alüminyum sülfat (alüm) ile yapılan çalışmalarda KOİ ve AKM giderim verimlerini maksimum yapan şartlar; pH: 7.29, doz: 197.475 mg L⁻¹ elde edilmiş ve bu şartlarda KOİ ve AKM giderim verimleri ise sırasıyla %73.33 ve %96.21 olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Süt endüstrisi atıksuları, yanıt yüzey yöntemi, koagülasyon

Optimization of Chemical Treatment of Dairy Industry Wastewater by Response Surface Methodology

ABSTRACT: In this study, the chemical treatment of dairy industry wastewater characterized by high pollutant load is aimed. In the treatment, iron III chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and aluminum sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) were used as coagulants. Chemical oxygen demand (COD) and suspended solids (SS) removal were analyzed by applying the central composite design (CCD) optimization method of response surface methodology (RSM) for both coagulants. Empirical equations giving the COD and SS removal efficiency were derived by RSM. The most important parameters affecting the treatment process and the conditions maximizing the COD and SS removal were determined by the equations. As a result, the conditions that maximize the COD and SS removal efficiency of iron III chloride were obtained as pH: 7.41, dose: 158.579 mg L⁻¹ and COD and SS removal efficiency of iron III chloride at these conditions were 80.84% and 98.10%, respectively. Also, the conditions maximizing the COD and SS removal efficiency of aluminum sulphate (alum) were obtained as pH: 7.29, dose: 197.475 mg L⁻¹ and COD and SS removal efficiency of alum at these conditions were obtained as 73.33% and 96.21%, respectively.

Keywords: Dairy industry wastewater, response surface methodology, coagulation

¹ Elif ÖZMETİN (Orcid ID: 0000-0002-3318-4083), Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Elif ÖZMETİN, e-mail: eozmetin@balikesir.edu.tr

GİRİŞ

Gıda işleme endüstrileri, yüksek KOİ ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ile karakterize edilen atıksular üretmeleri nedeniyle ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır (Kushwaha ve ark., 2010). Genellikle birçok ülkede gıda işleme endüstrisi atık sularının en büyük kaynağının süt endüstrisi atıksuları olduğu düşünülür (Hung ve ark., 2005). Son yüzyılda sanayileşmenin hızla artması nedeniyle özellikle Avrupa'da endüstriyel gıda atıksu kaynakları içerisinde en büyük yeri yıllık yaklaşık % 2.8 ile süt işleme endüstrisi almıştır (Slavov, 2017).

OECD 2014-2023 Gıda Raporu'na göre 2018 yılındaki dünya süt üretiminin önceki yıllara benzer oranda artış göstereceği öngörülmüştür. 2018 yılında dünya süt üretiminin %1.8 artarak 849 milyon ton, inek sütü üretiminin ise %0.82 artarak 695 milyon ton olacağı tahmin edilmiştir (TEPGE, 2017). Benzer olarak Türkiye'de ise toplanan inek sütü miktarı 2018 Ocak ayı itibariyle, bir önceki yılın aynı ayına göre %13.4 artış göstermiştir (TÜİK, 2018). Bu öngörüler doğrultusunda süt endüstrisinden oluşacak atıksuların her geçen gün artacağı söylenebilir.

Gıda endüstrileri içerisinde süt endüstrisinde oluşan atıksular, üretilen özellikteki sütlerin hacmine göre en fazla kirleticiyi içermekte olup, miktarı işlenmiş sütün litresi başına yaklaşık 0.2-10 L'dir (Kushwaha ve ark., 2010). Süt endüstrisi atıksuları genellikle EPA'nın Toksik Madde Envanter'i altında listelenen klasik toksik kimyasalları içermezler. Bununla birlikte bu atıksular, yüksek konsantrasyonda peyniraltı suyu proteinleri, laktoz, yağ ve mineraller gibi çözülmüş organik bileşenler içermesi ve bu kirleticilerden bazılarının ortamda parçalanması nedeniyle kötü kokuludur ve çevredeki insanlara rahatsızlık verirler (Sarkar ve ark., 2006). Süt endüstrisi atıksularının deşarjı çevresel sorunlara neden olduğu gibi, atık akımının süt katı ürünlerini de içermesi bu tesisler için değerli bir ürün kaybına neden olmaktadır. Süt endüstrisinde üretilen

atıksu hacminin büyük bir kısmı, üretim çevrimleri, tank kamyonlarının temizlenmesi, süt silolarının yıkanması ve ekipman arızaları veya işletme içinde bulunan taşıma hatlarının ve ekipmanların temizlenmesinden kaynaklanmaktadır. Süt endüstrisinde süt, tereyağı, yoğurt, dondurma, çeşitli tatlılar ve peynir gibi farklı ürünler üretildiği için bu atıkların özellikleri, sistem türüne ve kullanılan işleme yöntemlerine bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Ayrıca süt endüstrisinde asidik ve alkali temizleyiciler ile sabunlaştırıcıların kullanılması, atık su özelliklerini etkiler ve bazen oldukça değişken pH'lara sebep olur (Demirel ve ark., 2005).

İşletme kapasitesi, üretim yöntemi ve kullanılan temizlik kimyasallarına bağlı olarak farklı hacim, akış hızı, pH ve askıda katı madde içeriğine sahip olan süt endüstrisi atıksularının özelliklerindeki değişkenlik etkin bir atıksu arıtma yöntemi seçimini zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, seçilen giderim yönteminin, arzulanan talepleri karşılaması ve uzun süreli endüstriyel atık su deşarjıyla ilgili maliyetleri azaltması gerektiği unutulmamalıdır (Hung ve ark., 2005).

Süt endüstrisi atıksuları AKM, BOİ, KOİ, azot, asılı yağ ve/veya gres içeriklerinin yüksek olması ve aynı zamanda değişken pH'ya sahip olmalarından dolayı özel olarak arıtılması gereken sulardır (Hung ve ark., 2005; Sarkar ve ark., 2006; Şengil ve Özacar, 2006; Kushwaha ve ark., 2013; Slavov, 2017). Süt endüstrisi atıksularının arıtılmasında birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır ve yaygın olarak anaerobik yöntemlerle arıtılmaktadır. Bununla birlikte, klasik aerobik arıtım işlemleri de uygulanmaktadır (Rezaee ve ark., 2015). Diğer yandan koagülasyon/flokülasyon (Şengil ve Özacar, 2006; Mateus ve ark., 2017), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranlar (Şengil ve Özacar, 2006; Suárez ve ark., 2015), membran biyoreaktörler (MBR) (Şengil ve Özacar, 2006; Lorestani ve ark., 2012) gibi yöntemlerle de arıtımı yapılabilmektedir.

Atıksu arıtma yöntemleri, enerji tüketimi, kimyasal sarf malzemelerinin kullanılması, ilgili proseslerin atmosfere, suya ve toprağa olan emisyonlarına bağlı olarak çeşitli çevresel etkilere neden olur (Georgiopoulou ve ark., 2008). Çoğu büyük süt fabrikasında arıtma tesisleri mevcuttur. Bazı tesisler ise atık sularını kanalizasyona vermekte, bunun dışında bu atıksuların denize deşarjı veya sulama yoluyla imha edilmesi de söz konusudur (Hung ve ark., 2005).

Arıtma metotları arasında koagülasyon/flokülasyon işlemi, endüstriyel atık sularında bulunan askıda ve çözünmüş katıların, kolloidlerin ve organik maddelerin giderilmesinde en çok kullanılan işlem olarak vurgulanmaktadır (Mateus ve ark., 2017). Koagülasyon/flokülasyon işlemi, kentsel, endüstriyel ve karma atıksuların arıtımında uygun maliyetli bir alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kolay kullanımı ve göreceli olarak basit tasarımı sayesinde, daha çok kontamine suların ön arıtılmasında veya birincil arıtılmasında tercih edilmektedir (Torres ve ark., 2009). Koagülasyon/flokülasyon işlemi, endüstriyel atıksu arıtımında atıksuda bulanıklığa sebep olan AKM, BOİ ve KOİ'ye katkıda bulunan organik maddeleri azaltmak için kullanılan en önemli fizikokimyasal işlem kademelerinden biridir. Koagülantların eklenmesi, atıksuyun içinde bulunan partikül maddelerin destabilizasyonu, ardından partikül çarpışması ve flok oluşumuna müteakip çökme veya yüzdürme ile sonuçlanan bir süreçtir (Sarkar ve ark., 2006). Kimyasal arıtımda alüm, demir sülfat, demir klorür ve demir kloro-sülfat yaygın olarak kullanılan koagülantlardır (Jiang ve Lloyd, 2002; Samadi ve ark., 2010). Bu koagülantlar, etkinlikleri, ucuz olmaları ve kullanımlarının kolay olması gibi sebeplerden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Ahmad ve ark., 2006).

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), endüstride süreç tasarım parametrelerinin optimizasyonu için yaygın olarak kullanılan ve çoklu parametrelerin etkisini ortaya koymaya yarayan

pratik bir yöntemdir (Hamid ve ark., 2016). YYY, deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, çeşitli faktörlerin etkilerini değerlendirmek ve belirlenen cevapları almak için gerekli en uygun koşulları aramak amacıyla kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan bir optimizasyon metodudur (Behbahani ve ark., 2011; Gengec ve ark., 2012). Birçok araştırmada, farklı kirleticilerin koagülasyon ve elektrokoagülasyon yoluyla giderilmesi için bu yöntem uygulanmıştır (Behbahani ve ark., 2011). YYY bağımsız değişkenlerin kontrollü değerlerine bağlı olarak bağımlı değişkenin değerini tahmin etmek için kullanılan bir regresyon analizidir. Yöntem kısa bir süre içerisinde çok sayıda deney kombinasyonu oluşturarak, araştırmacıların test edilen parametrelerin araştırma çalışması üzerinde önemli bir etkisi olup olmadığını görmesini sağlamaktadır (Asaithambi ve ark., 2018). MKT, proses cevabı ve operasyonel faktörler arasında ampirik modeller elde etmek için istatistiksel değerlendirmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Moradi ve ark., 2018).

Bu çalışmada, süt endüstrisi atıksularının kimyasal arıtımı demir III klorür ve alüm kullanılarak gerçekleştirilmiş, prosesi optimize eden değerler YYY'nin MKT'ı ile belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan atıksu, Balıkesir ilinde bulunan bir süt işleme tesisinden alınmıştır. Tesis mevcut durumda atıksularını kentsel atıksu kanalizasyonuna deşarj etmektedir. Deneysel çalışmalar boyunca tesisten farklı zamanlarda iki defa 2 saatlik kompozit numune alınmış ve buzdolabında korunmuştur. Çalışma başlatılmadan bir saat önce buzdolabından çıkartılarak oda sıcaklığında bekletilmiştir. Tesisten alınan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 1'de verilmektedir.

Koagülasyon işlemlerinde koagülant olarak demir III klorür ve alüm, pH ayarlamalarını yapmak için NaOH ve H₂SO₄ kullanılmıştır.

Çizelge 1. Atıksuyun Karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	5.06
Çözülmüş Oksijen	3.19 mg L ⁻¹
KOİ	1400-2200 mg L ⁻¹
BOİ ₅	540 mg L ⁻¹
AKM	450-556 mg L ⁻¹
Yağ Gres	<1 mg L ⁻¹
Fosfor	0.886 mg L ⁻¹
Klorür	65.48 mg L ⁻¹

Yöntem

DeneySEL çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür. Öncelikle literatürde yapılmış çalışmalardan elde edilen pH aralıklarında pH ve doz için ön denemeler yapılmış daha sonra ön denemelerden bulunan sonuçlar kullanılarak deney tasarımına ait bağımsız değişkenlerin seviyeleri belirlenmiştir. YYY kullanılarak her iki koagülant için ayrı ayrı tasarımlar yapılmış ve tasarımda belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal arıtım işlemleri, 0-200 devir/dk karıştırma hızı aralığında olan ve hızın her pedal için ayrı ayrı ayarlanabildiği Velp Scientifica marka Jar test düzeneğinde yapılmıştır. Her bir test 600 mL'lik beherlerde 500 mL atıksu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, tasarımlarda belirlenen şartlar altında önce 120 rpm de 5 dakika hızlı karıştırma, sonrasında 30 rpm de 15 dakika yavaş karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde flokülant olarak yavaş karıştırma sırasında 1 mL anyonik polielektrolit eklenmiştir. Karıştırma süresi sonunda numuneler 30 dk çökmeye bırakılmış, çökme sonunda berrak kısımdan numune

alınarak KOİ ve AKM analizleri yapılmıştır. KOİ analizleri Standart Metodlar SM 5220D kodlu kolorimetrik yöntem, AKM analizleri Standart Metodlar SM 2540 metodu ile, pH ölçümleri ise WTW 340i multiparametre yardımı ile yapılmıştır. KOİ ve AKM giderim verimlerini hesaplamak için Eşitlik 1. kullanılmıştır.

$$\%Giderim\ Verimi = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada, C₀ başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹), C_s deney sonunda ortamda kalan konsantrasyon (mg L⁻¹) olarak belirtilmektedir.

Deney Tasarımı

Deney tasarımında, KOİ ve AKM giderimlerinin optimizasyonu amacıyla YYY'nin MKT'ı kullanılmıştır. Çalışmada, bağımsız değişken olarak pH (X₁), koagülant dozu (X₂) ve bağımlı değişken olarak KOİ giderim verimi (Y₁), AKM giderim verimi (Y₂) seçilmiştir. Her bir koagülant için 2 faktör, 5 seviye ve 5 merkez deneyi olmak üzere deney tasarımları yapılmıştır. Demir III klorür ile yapılan çalışmalarda α=1.41421, alümin ile yapılan çalışmalarda ise α=2 seçilmiştir. Tasarım seviyeleri ve değerleri Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 2. Tasarım Seviyeleri ve Değerleri

Değişkenler	Seviyeler ve Değerleri				
	-α	-1	0	1	+α
FeCl₃.6H₂O					
pH (X ₁)	4.59	5	6	7	7.41
Koagülant Dozajı (mg L ⁻¹) (X ₂)	158.579	200	300	400	441.421
Al₂(SO₄)₃.18H₂O					
pH (X ₁)	4.5	6	7.5	9	10.5
Koagülant Dozajı (mg L ⁻¹) (X ₂)	50	100	150	200	250

BULGULAR VE TARTIŞMA

DeneySEL çalışmalar, MKT'nın belirlemiş olduğu deney tasarım matrisinde verilen şartlarda yapılmış olup, her iki koagülant için elde edilen %KOİ ve %AKM giderim verimleri Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Deney sonuçlarından elde edilen R^2 değerleri, modelin verdiği R^2_{adj} değerleri ve modelden belirlenen % giderim denklemleri Çizelge 4'de verilmektedir. DeneySEL R^2 değerlerinin 1'e yakın olması deney sonuçlarının

model ile uyumlu ve güvenilir olduğunu göstermektedir.

Demir III klorür kullanılarak yapılan çalışmalara ait %KOİ ve %AKM giderimleri için elde edilen varyans analiz sonuçları Çizelge 5'de ve Çizelge 6'da verilmiştir. Anova analizine göre $P < 0.05$ olan faktörler yüzde giderim verimi üzerinde etkili ve anlamlı parametrelerdir. Bu sonuçlardan tüm parametrelerin KOİ gideriminde etkili olduğu, pH dışındaki parametrelerin ise AKM gideriminde etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 3. DeneySEL Sonuçlar

Deney No	FeCl ₃ .6H ₂ O				Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O			
	Değişkenler		Yanıtlar		Değişkenler		Yanıtlar	
	pH X ₁	Doz (mg L ⁻¹) X ₂	%KOİ giderimi Y ₁	%AKM giderimi Y ₂	pH X ₁	Doz (mg L ⁻¹) X ₂	%KOİ giderimi Y ₁	%AKM giderimi Y ₂
1	5	200	68.94	94.83	6	100	70.73	95.06
	7	200	79.55	99.78	9	100	49.16	72.63
3	5	400	74.10	92.94	6	200	68.91	96.30
4	7	400	70.60	67.78	9	200	74.61	98.77
5	4.59	300	70.98	96.55	4.5	150	79.20	88.74
6	7.41	300	77.94	99.24	10.5	150	36.47	87.06
7	6	158.58	77.10	87.93	7.5	50	44.46	77.16
8	6	441.42	70.94	75.43	7.5	250	76.25	96.30
9	6	300	71.28	70.26	7.5	150	74.59	94.75
10	6	300	70.42	71.12	7.5	150	72.93	96.91
11	6	300	69.32	74.57	7.5	150	73.11	98.46
12	6	300	70.88	69.40	7.5	150	72.72	96.91
13	6	300	71.32	71.12	7.5	150	72.78	97.23

Çizelge 4. Model ve DeneySEL Çalışmalara ait R^2 Değerleri ve Giderim Denklemleri

Koagülant Türü	%Giderim	R^2	R^2_{adj}	Model Denklemi
FeCl ₃ .6H ₂ O	%KOİ	0.9412	0.8993	%KOİ = 72.4 - 7.37 X ₁ + 0.1089 X ₂ + 1.672 X ₁ X ₂ + 0.000145 X ₂ X ₂ - 0.03527 X ₁ X ₂
	%AKM	0.9380	0.8937	%AKM = 483.2 - 136.1 X ₁ + 0.081 X ₂ + 13.02 X ₁ X ₂ + 0.000491 X ₂ X ₂ - 0.0735 X ₁ X ₂
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	%KOİ	0.9408	0.8985	%KOİ = 70.5 + 6.42 X ₁ - 0.150 X ₂ - 1.712 X ₁ X ₂ - 0.001289 X ₂ X ₂ + 0.0909 X ₁ X ₂
	%AKM	0.9062	0.8391	%AKM = 103.6 + 1.33 X ₁ - 0.207 X ₂ - 1.005 X ₁ X ₂ - 0.001022 X ₂ X ₂ + 0.0830 X ₁ X ₂

Çizelge 5. FeCl₃.6H₂O ile KOİ Giderimi Anova Sonuçları

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	5	135.471	27.0942	22.42	0.000
X ₁	1	35.925	35.9252	29.73	0.001
X ₂	1	19.536	19.5361	16.17	0.005
X ₁ ²	1	19.456	19.4563	16.10	0.005
X ₂ ²	1	14.674	14.6740	12.14	0.010
X ₁ X ₂	1	49.773	49.7730	41.19	0.000

Alüm kullanılarak yapılan çalışmalara ait %KOİ ve %AKM giderim verimleri için elde edilen varyans analiz sonuçları Çizelge 7’de ve Çizelge 8’de verilmiştir. Kullanılan diğer

koagülanta benzer olarak, tüm parametrelerin KOİ giderim verimi üzerinde etkili olduğu, pH dışındaki parametrelerin ise AKM giderim verimi üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.

Çizelge 6. FeCl₃.6H₂O ile AKM Giderimi Anova Sonuçları

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	5	1840.5	368.1	21.17	0.000
X ₁	1	30.83	30.83	1.77	0.225
X ₂	1	341.49	341.49	19.64	0.003
X ₁ ²	1	1178.91	1178.91	67.81	0.000
X ₂ ²	1	167.74	167.74	9.65	0.017
X ₁ X ₂	1	216.24	216.24	12.44	0.010

Çizelge 7. Al₂(SO₄)₃.18H₂O ile KOİ Giderimi Anova Sonuçları

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	5	2128.5	425.7	22.23	0.000
X ₁	1	855.65	855.647	44.69	0.000
X ₂	1	633.8	633.799	33.10	0.001
X ₁ X ₁	1	340.18	340.177	17.77	0.004
X ₂ X ₂	1	238.03	238.029	12.43	0.010
X ₁ X ₂	1	185.91	185.913	9.71	0.017

Çizelge 8. Al₂(SO₄)₃.18H₂O ile AKM Giderimi Anova Sonuçları

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	5	767.968	153.59	13.52	0.002
X ₁	1	45.319	45.319	3.99	0.086
X ₂	1	359.270	359.270	31.63	0.001
X ₁ X ₁	1	117.243	117.243	10.32	0.015
X ₂ X ₂	1	149.525	149.525	13.16	0.008
X ₁ X ₂	1	155.003	155.003	13.64	0.008

Model yardımıyla KOİ ve AKM giderim verimlerinin her ikisini birden maksimum yapan şartlar elde edilmiştir. Modelden elde edilen optimum şartlar, optimum şartlar için modelin

öngördüğü giderim verimleri ve optimum şartlarda gerçekleştirilen üç tekrarlı doğrulama deney sonuç ortalamaları Çizelge 9’da verilmiştir.

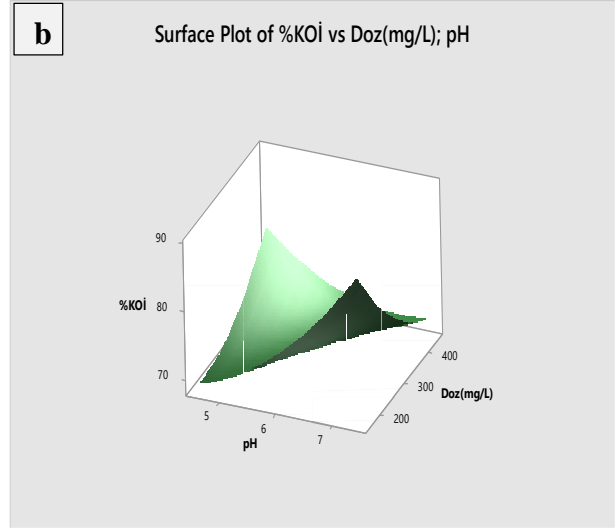
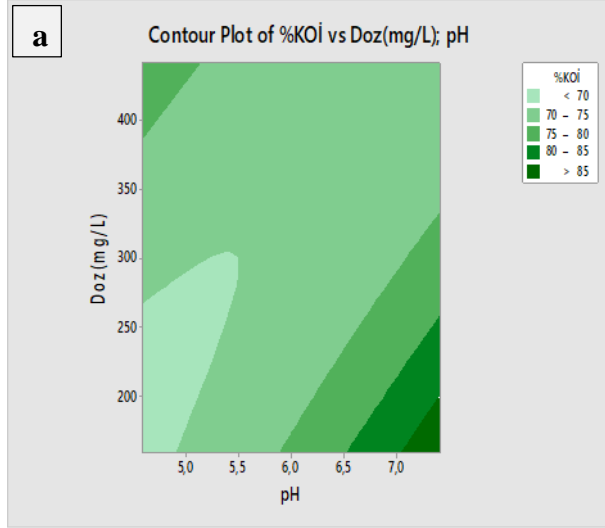
Çizelge 9. Optimum Şartlar

Koagülant Türü	Doz (mg L ⁻¹)	pH	Model %KOİ	DeneySEL %KOİ	Model %AKM	DeneySEL %AKM
FeCl ₃ .6H ₂ O	158.579	7.41	89.16	80.84	100	98.10
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	197.475	7.29	77.33	73.33	98.77	96.21

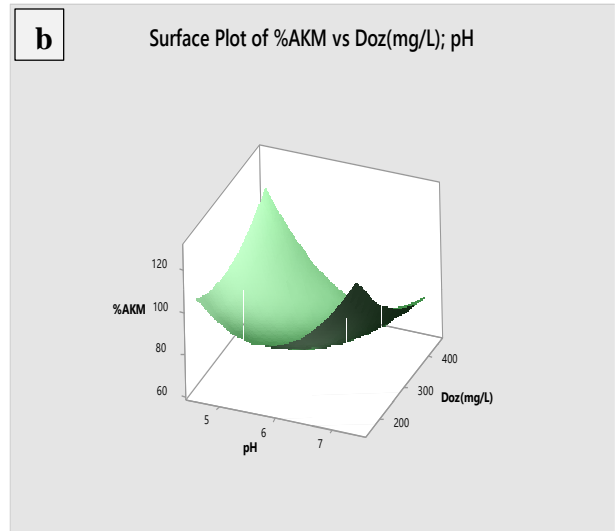
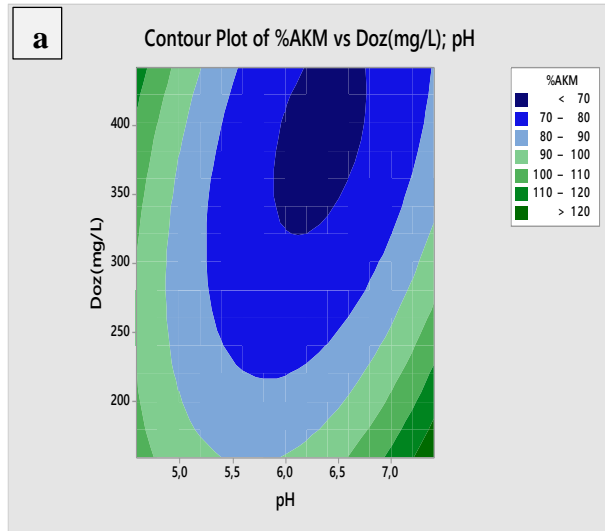
Gıda endüstrisi atıksularının arıtımına ait yapılan bir çalışmada 0.1-0.15 mg FeCl₃.6H₂O/mg KOİ ve 0.2 mg Al₂(SO₄)₃.18H₂O/mg KOİ elde edilmiştir (Rusten ve ark., 1990). Süt endüstrisi atıksularına ait çalışmalarda; pH 6.5-8 aralığında 500 mg L⁻¹ dozajında demir III klorür ve alüm kullanılarak en iyi AKM giderimi sağlanmış (Sarkar ve ark., 2006), 200 mg L⁻¹ demir III klorür ve alüm dozajlarında ise sırasıyla maksimum %72 ve %54 KOİ giderimi elde edilmiştir (Ekdal, 2000).

Demir III klorür kullanılarak yapılan çalışmalarda parametrelerin birbirleri ile etkileşimini ve etkileşim esnasındaki giderim verimlerini gösteren grafikler KOİ için Şekil 1’de, AKM için ise Şekil 2’de verilmektedir.

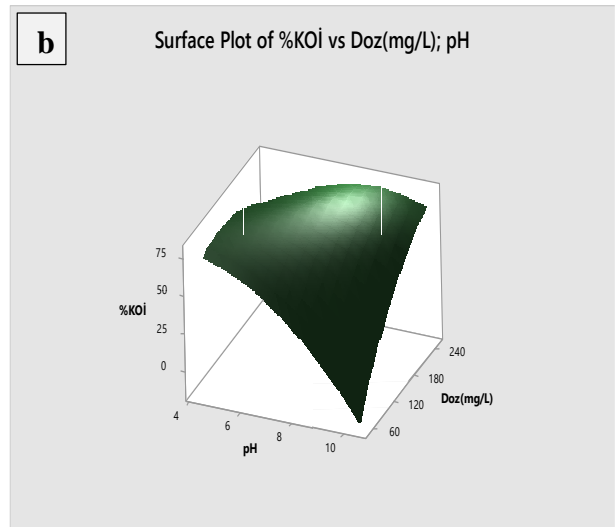
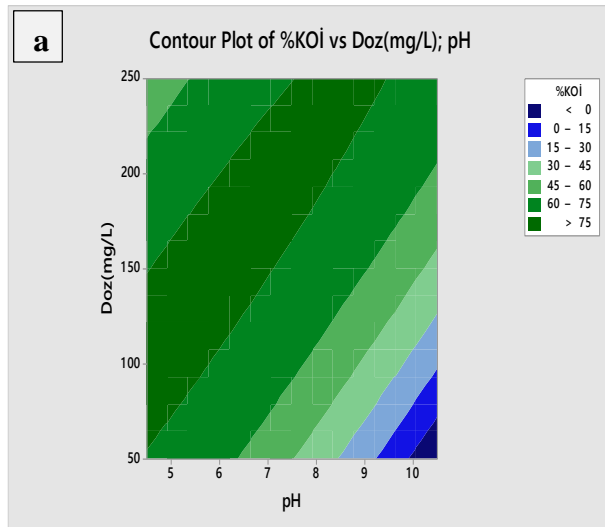
Alüm ile yapılan çalışmalarda parametrelerin birbirleri ile etkileşimini ve etkileşim esnasındaki giderim verimlerini gösteren grafikler KOİ için Şekil 3’de, AKM için ise Şekil 4’de gösterilmektedir.



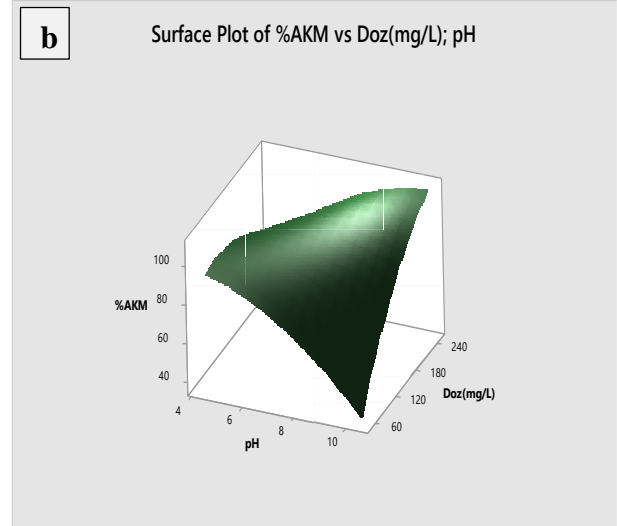
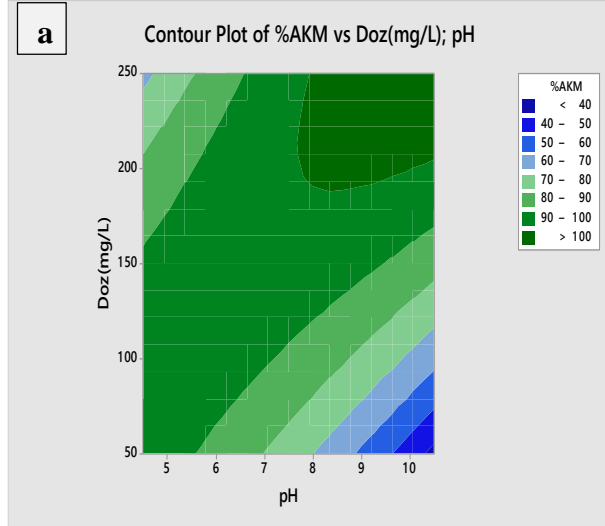
Şekil 1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile KOİ gideriminde doz-pH ilişkisi a)contour plot grafiği b)surface plot grafiği



Şekil 2. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile AKM gideriminde doz-pH ilişkisi a)contour plot grafiği b)surface plot grafiği



Şekil 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ile KOİ gideriminde doz-pH ilişkisi a)contour plot grafiği b)surface plot grafiği



Şekil 4. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile AKM gideriminde doz-pH ilişkisi a)contour plot grafiği b)surface plot grafiği

SONUÇ

Her iki koagülant kullanılarak yapılan çalışmalarda KOİ giderimi için %73'ün üzerinde, AKM giderimi için ise %96'nın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Demir III klorür kullanılarak yapılan arıtımda alüm'e göre daha yüksek KOİ ve AKM giderimi elde edilmiştir. Bu nedenle süt endüstrisi atıksularının kimyasal arıtımında Demir III klorür kullanımının daha uygun olacağı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmad AL, Sumathi S, Hameed BH, 2006. Coagulation of Residue Oil and Suspended Solid in Palm Oil Mill Effluent by Chitosan, Alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2): 99-105.
- Asaithambi P, Beyene D, Aziz ARA, Alemayehu E, 2018. Removal of Pollutants with Determination of Power Consumption from Landfill Leachate Wastewater Using an Electrocoagulation Process: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM). *Applied Water Science*, 8(2): 69.
- Behbahani M, Moghaddam MRA, Arami M, 2011. Techno-Economical Evaluation of Fluoride Removal by Electrocoagulation Process: Optimization Through Response Surface Methodology. *Desalination*, 271(1-3): 209-218.

- Demirel B, Yenigun O, Onay TT, 2005. Anaerobic Treatment of Dairy Wastewaters: A Review. *Process Biochemistry*, 40(8): 2583-2595.
- Ekdal A, 2000. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Yüksek Lisans Tezi (Basılmış)
- Gengec E, Kobya M, Demirbas E, Akyol A, Oktor K, 2012. Optimization of Baker's Yeast Wastewater Using Response Surface Methodology by Electrocoagulation. *Desalination*, 286: 200-209.
- Georgiopoulou M, Abeliotis K, Kornaros M, Lyberatos G, 2008. Selection of the Best Available Technology for Industrial Wastewater Treatment Based on Environmental Evaluation of Alternative Treatment Technologies: The Case of Milk Industry. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17(1): 111-121.
- Hamid HA, Jenidi Y, Thielemans W, Somerfield C, Gomes RL, 2016. Predicting the Capability of Carboxylated Cellulose Nanowhiskers for the Remediation of Copper from Water Using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) Models. *Industrial Crops and Products*, 93: 108-120.
- Hung YT, Britz T, Schalkwyk C, 2005. Treatment of Dairy Processing Wastewaters. *Waste Treatment in the Food Processing Industry*, (c): 1-28.

- Jiang JQ, Lloyd B, 2002. Progress in the Development and Use of Ferrate(VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment. *Water Research*, 36(6):1397–1408.
- Kushwaha JP, Chandra Srivastava V, Mall ID, 2010. Treatment of Dairy Wastewater by İnorganic Coagulants: Parametric and Disposal Studies. *Water Research*, 44(20): 5867–5874.
- Kushwaha JP, Srivastava VC, Mall ID, 2013. Sequential Batch Reactor for Dairy Wastewater Treatment: Parametric Optimization; Kinetics and Waste Sludge Disposal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4):1036–1043.
- Lorestani AAZ, Bashiri H, Asadi A, Bonakdari H, 2012. Comparison of Different Fluid Dynamics in Activated Sludge System for the Treatment of a Stimulated Milk Processing Wastewater: Process Analysis and Optimization, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(10): 1352–1361.
- Mateus GAP, Formentini-Schmitt DM, Nishi L, Fagundes-Klen MR, Gomes RG, Bergamasco R, 2017. Coagulation/Flocculation with *Moringa Oleifera* and Membrane Filtration for Dairy Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(9):342
- Moradi N, Salem S, Salem A, 2018. Optimizing Adsorption of Blue Pigment From Wastewater by Nano-Porous Modified Na-Bentonite Using Spectrophotometry Based on Response Surface Method, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193: 54–62.
- Rezaee S, Zinatizadeh AAL, Asadi A, 2015. High Rate CNP Removal from a Milk Processing Wastewater in a Single Ultrasound Augmented Up-Flow Anaerobic/Aerobic/Anoxic Bioreactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23(289–301).
- Rusten B, Eikebrokk, B, Thorvaldsen, G, 1990. Coagulation as Pretreatment of Food Industry Wastewater. *Water Science & Technology*, 22 (9): 1-8.
- Samadi M, Saghi M, Rahmani A, Hasanvand J, Rahimi S, Syboney MS, 2010. Hamadan Landfill Leachate Treatment By Coagulation-Flocculation Process. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 7(3):253–258.
- Sarkar B, Chakrabarti PP, Vijaykumar A, Kale V, 2006. Wastewater Treatment in Dairy Industries--Possibility of Reuse. *Desalination*, 195(1–3):141–152.
- Şengil IA, Özacar M, 2006. Treatment of Dairy Wastewaters by Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2):1197–1205.
- Slavov AK, 2017. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater -a Review. *Food Technology and Biotechnology*, 55(1):14–28.
- Suárez A, Fernández P., Iglesias JR, Iglesias E, Riera FA, 2015. Cost Assessment of Membrane Processes: A Practical Example in the Dairy Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis. *Journal of Membrane Science*, 493:389–402.
- TEPGE (Tarımsal Ekonomi Ve Politika Geliştirme Enstitüsü), 2017. Durum ve Tahmin Süt ve Süt Ürünleri 2017. http://www.kayseritb.org/images/piyasa_analizleri/sut.pdf (Erişim tarihi: 12.01.2019)
- Torres LG, Belloc C, Vaca M, Iturbe R, Bandala ER, 2009. Coagulation-Flocculation Process Applied to Wastewaters Generated in Hydrocarbon-Contaminated Soil Washing: Interactions Among Coagulant and Flocculant Concentrations and pH Value. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 44(13):1449–1456.
- TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu), 2018. Süt ve Süt Ürünleri Üretimi, Ocak 2018. <http://www.tuik.gov.tr/HbPrint.do?id=27674> (Erişim tarihi: 13.01.2019)

Bazik Yellow 51 Boyar Maddesinin Pirinç Kabuğu ve Yanmış Pirinç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyonunun Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeleri

Elif BAYRAK TEZCAN¹, Zeynep CEYLAN², Filiz NURAN ACAR^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada; pirinç kabuğu ve yanmış pirinç kabuğu (yakılarak aktif karbon formuna getirilmiş) katyonik bir boyar madde olan Bazik Yellow 51(BY51) boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonla gideriminde düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Pirinç kabuğu ve yanmış pirinç kabuğunun karakterizasyonu SEM (Scanning Electron Microscope) ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) kullanılarak yapılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi, pH, sıcaklık dahil olmak üzere tüm operasyonel parametrelerin boyar madde giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Tüm çalışmalar kesikli modda yapılmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanarak analizi yapılmış ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Kinetik veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerine uyarlanmış ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve serbest enerji değişimleri (ΔG°) gibi termodinamik parametreler de incelenmiştir. Serbest enerji değişimi Bazik Yellow 51 boyar madde adsorpsiyonunun pirinç kabuğu ve yanmış pirinç kabuğu için çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiğilinden gerçekleşebileceğini göstermiştir. Bu durum da pirinç kabuğu ve yanmış pirinç kabuğunun, sulu çözeltiden katyonik boyar madde giderimi için uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Pirinç kabuğu, Yanmış pirinç kabuğu, Bazik Yellow 51

Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of The Adsorption Behavior of Basic Yellow 51 Onto Rice Husk and Burned Rice Husk

ABSTRACT: In this work, rice husk and burned rice husk were used as low cost adsorbents to remove a cationic dye, Basic Yellow 51(BY51), from aqueous solution by adsorption. Characterization of rice husk and burned rice husk was carried out with Scanning Electron Microscope and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The effects of operational parameters on the efficiency of dye removal including initial dye concentration, contact time, pH, and temperature were investigated. All series experiments were carried out in batch mode. Equilibrium data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models and monolayer adsorption capacity was calculated. Kinetic data were studied using pseudo first order and pseudo second order kinetic models and dye removal was found to follow the pseudo second order kinetic model closely. Thermodynamic parameters such as enthalpy change (ΔH°), entropy change (ΔS°) and free energy change (ΔG°) were also investigated. Free energy change showed that adsorption of Basic Yellow 51 was spontaneous at all studied temperatures for rice husk and burned rice husk. It is proposed that rice husk and burned rice husk may be suitable as adsorbents for removal of cationic dyes from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; Rice husk; Burned rice husk; Basic Yellow 51

¹ Elif BAYRAK TEZCAN (Orcid ID: 0000-0003-2033-7551), Istanbul Water and Sewerage Administration, Istanbul, Turkey

² Zeynep CEYLAN (Orcid ID: 0000-0003-1231-6929), Filiz NURAN ACAR (Orcid ID: 0000-0002-8743-4666), Department Of Environmental Engineering, Ataturk University, Erzurum, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Filiz NURAN ACAR, e-mail: facar@atauni.edu.tr

This study is part of Elif Bayrak's master thesis. A part of the study was presented as a poster at the 6th International Symposium on Ecology and Environmental Problems Congress held in Antalya on 17-20 November 2011..

INTRODUCTION

Many industries produce colored wastewater containing dyes, such as textile, paint, and cosmetic industries. Colored wastewater presents serious problems for receiving environments. Essentially, this feature of wastewater from industry can severely affect aquatic life due to the reduction in sunlight penetration and toxicity. Besides, many synthetic dyes and color discharges have carcinogenic and mutagenic effects on nature and humans (Haddad et al., 2012). Dyes can be categorized into cationic, anionic and nonionic dyes. Cationic dyes, also called basic dyes, play an important role in the textile industry and are widely used in silk, wool, nylon and acrylic dyeing processes. Water-soluble cationic dyes carry a positive charge on their molecules and release colored cations into the solution. Cyanine, hemicyanine, diazahemicyanine, thiazine, triarylmethane, oxazine and acridine are the main functional chemicals in cationic dyes (Gupta and Suhas, 2009 ; Salleh et al., 2011). The adsorption process is one of the effective methods that has been successfully utilized for color removal from wastewater containing cationic dyes. Many adsorbents have been trialed to reduce cationic dye concentrations in aqueous solutions as an alternative to active carbon, which is an expensive adsorbent. Such alternatives include: sepiolite (Santos and Boaventura, 2016), Moroccan clays (Elmoubarki et al., 2015), wheat straw (Gong et al., 2008 ; Hassanein and Koumanova, 2010), waste carrot leaves and stems (Kuswaha et al., 2011), pineapple stems (Hameed et al., 2009), sugar beet pulp (Vucurovic et al., 2012), rice husk and rice husk ash (Sharma et al., 2010).

Rice husk is abundantly available as a by-product of the rice milling industry and creates potential environmental problems. Every year, millions of tons of rice husk are produced as waste material. Rice husk is an agricultural waste, accounting for about one-fifth of the annual gross rice production in the world. Any possible use of

this waste will yield economic as well as environmental dividends (Sharma et al., 2010 ; Chakraborty et al., 2011).

The main aim of this study was to investigate the potential for using rice husk and burned rice husk as adsorbents for the adsorption of Basic Yellow 51 (BY51). The effects of initial dye concentration, contact time, pH and temperature on BY51 adsorption were studied. Adsorption isotherms, kinetic parameters and thermodynamic parameters were also calculated and discussed.

MATERIALS AND METHODS

Cationic dye used in this study was Astrazon Yellow 5GL supplied by Dystar. The color index name of Astrazon Yellow 5GL is Basic Yellow 51 (BY51), C.I. 1480538. The molecular structure of BY51 ($C_{20}H_{25}N_3O_4S$) is shown in Fig. 1. BY51 has molecular weight of 403.49 g/mol. The dye stock solution was prepared by dissolving accurately weighed dye in distilled water to the concentration of 1 g/L. The experimental solutions were obtained by diluting the stock solution of dye in accurate proportions to the desired concentrations.

Rice husk was collected from a rice mill factory in Balıkesir, Turkey. It was washed with distilled water several times to remove all dust-like impurities. The washed material was dried in an air oven at 100 °C for 24 h. Then, the material was ground by a domestic mixer and sieved to constant particle size (<1.00 mm) and the BET Surface Area of RH was measured as 19.82 m².g⁻¹. Dried rice husk was burned in an oven at 500 °C during 1 h. After burning, the material was sieved with a 0.5 mm sieve and the BET Surface Area of BRH was measured as 48.22 m².g⁻¹. In the experiments, the material remaining under the screen was used. The absorbance of color was read at 425 nm for BY51 solution using a spectrophotometer (Shimadzu -160A). Samples were centrifuged before color analysis and supernatant solution was analyzed for residual

color at 425 nm. The primary adsorption test was carried out on both the RH and BRH to compare their adsorption capacity values for BY51 dye removal. Adsorption experiments were conducted in batch mode to investigate the effects of various process parameters such as pH, initial dye concentration and temperature on the adsorption of Basic Yellow 51 with RH and BRH. The selected parameters were solution pH (between 3–8), BY51 concentration (between 25–150 mg L⁻¹), contact time (1–180 min), and solution temperature (between 22 – 40 °C). Conical flasks

of 250 mL containing 150 mL of dye solution with known pH, and concentration were shaken in a shaking incubator at 200 rpm, 22 °C for 180 min. After equilibration time, the samples were removed and centrifuged at 4000 rpm for 15 min. Then the centrifuge was analyzed spectrophotometrically for residual adsorbate with the appropriate method (UV–vis spectrophotometer, Shimadzu 160-A). To study the effect of pH, Basic Yellow 51 solutions with varying pH were created using H₂SO₄ (Merck) and NaOH (Merck) solutions.

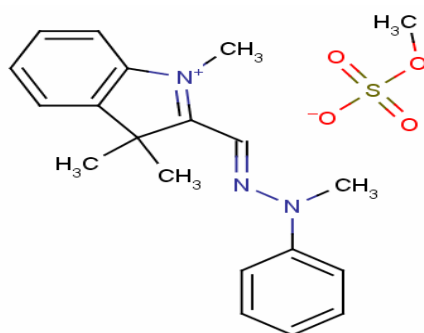


Figure 1. Molecular structure of Basic Yellow 51 dye

Equilibrium and kinetic experiments were carried out by taking a known amount of RH and BRH in 250-mL flasks containing 150 mL of the dye solution with different initial dye amounts (25–150 mg L⁻¹) at original pH of solutions and at 22 °C with 1.25 g L⁻¹ adsorbent dosage. Agitation was applied for 180 min, which is enough time to reach equilibrium. Then, the most commonly employed adsorption isotherm models of the Langmuir and Freundlich isotherm models were applied in this present investigation. The kinetic data was analyzed using pseudo-first order and pseudo second order kinetic models. Adsorption of BY51 onto RH and BRH was investigated at 22, 25, 30 and 40 °C under optimized conditions. Various thermodynamic parameters such as enthalpy changes (ΔH°), entropy changes (ΔS°) and Gibbs free energy changes (ΔG°) were used

to determine the spontaneity of the adsorption process.

RESULT AND DISCUSSION

Scanning Electron Microscope Analysis (SEM)

The morphological characteristics and surface features of the RH and BRH adsorbents were studied with Scanning Electron Analysis (SEM) (Zeiss Sigma 300). SEM images of RH and BRH before and after dye adsorption are shown in Fig. 2 a, b, c, d. Before adsorption, a hollow and rough structure was determined. After adsorption of dye onto RH and BRH, the surface roughness changed and the pores are packed for both adsorbents.

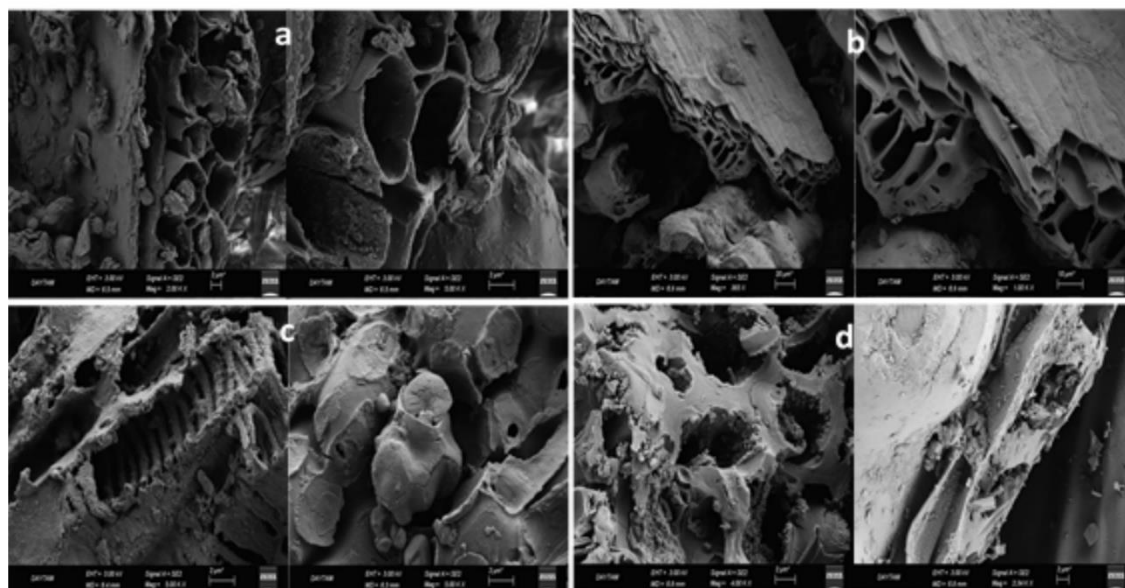


Figure 2. SEM images of RH (a) before adsorption, (c) after adsorption; SEM images of BRH (b) before adsorption, (d) after adsorption.

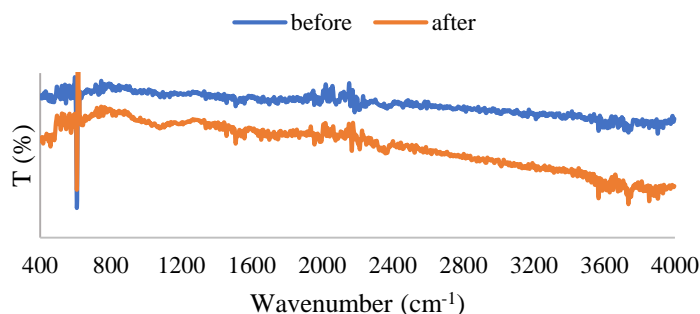
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The functional groups were determined with FTIR spectra (Bruker VERTEX 70v). FTIR analyses were carried out with a scanning range of $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. The results of FTIR analysis of adsorbents before and after adsorption of BY51 are shown in Fig. 3a and 3b, respectively. RH consists of cellulose, hemicellulose, lignin and wax that presumably occur as alkene, esters, aromatics, ketones and alcohols with oxygen containing different functional groups (Sovattei et al., 2013). The wide peak at 3901.97 to 3566.36 cm^{-1} and stretching indicates presence of $-\text{OH}$ and $-\text{NH}$ groups (Muinde et al., 2017) before adsorption for RH. After adsorption, one peak shifted from 3901.97 to 3903.90 cm^{-1} on the RH adsorbent. This stretch is due to the silanol group (Si-OH) and to water adsorbed on the surface (Vieira et al., 2014). The peaks at 2929.85 cm^{-1} , 2592.31 cm^{-1} , and 2212.34 cm^{-1} are C-H stretch, $-\text{OH}$ from carboxylic acids and $\text{CC} \equiv$ from alkynes in the RH, respectively (Muinde et al., 2017). The bands between 1740 cm^{-1} and 1720 cm^{-1} and between 1680 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} for

RH suggest C=O (ester and carboxylic group from hemicellulose) and C=C (water absorbed) (Ceylan et al., 2018). The stretching of aromatic rings from lignin appeared at 1508.32 cm^{-1} and 1458.17 cm^{-1} for RH adsorbent. Bands at 1080.13 cm^{-1} also defined the presence of O-Si-O vibration attributable to asymmetrical stretching band vibration (Ferraro et al., 2010 ; Hadipramana et al., 2016). The vibration of C-O-H bending (ester) at $1450-1375 \text{ cm}^{-1}$, C-H bending $900-690 \text{ cm}^{-1}$ and C-C stretch at $700-400 \text{ cm}^{-1}$ (Syafri et al., 2011) were present. For RH, C-C stretch was observed at 607.57 cm^{-1} . The bands between 800 and 468 cm^{-1} for RH suggest the presence of Si-H bonds (Srivastava et al., 2006).

The peaks for BRH are at 3901.97 , 3853.75 , 3736.36 , 3566.36 , 2214.27 , 1953.88 , 1494.82 , 1080.13 , and 609.50 cm^{-1} . The existence of groups $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, Si-OH , C-H, aromatic, C=O stretch, Si-O stretch and C-C stretch were observed. The major shift of the Si-O group band at 1080.13 cm^{-1} is responsible for adsorption (Naiya et al., 2011).

a) RH



b) BRH

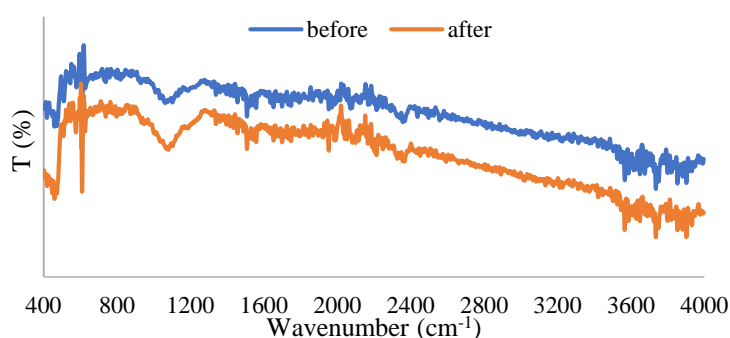


Figure 3. FTIR spectra of (a) RH, (b) BRH before and after BY51 adsorption.

Effect of pH

The initial pH of the dye solution is one of the most important parameters controlling the adsorption process, particularly the adsorption capacity. The pH of a medium will control the magnitude of electrostatic charges which are imparted by the ionized dye molecules. Therefore, the rate of adsorption will vary with the pH of an aqueous medium (Malekbala et al., 2012). Generally, at low pH solution, the percentage of dye removal will decrease for cationic dye adsorption (Salleh et al., 2011). To study the effect of pH on BY51 adsorption onto RH and BRH, experiments were carried out at 50 mg L⁻¹ initial dye concentration with 0.5 g L⁻¹ adsorbent dosage at 22 °C for 180 min. Fig. 4 shows the effect of pH on the adsorption capacity at pH ranges of 3–8 for both RH and BRH adsorbents. As can be seen in the figure, an acute increase in dye removal was observed when surrounding pH was increased from 3 to 8. The

amount of BY51 adsorbed increased from 9.10 to 31.03 mg g⁻¹ and 12.86 to 65.38 mg g⁻¹ with the increase in pH from 3 to 8 for RH and BRH adsorbents, respectively. This result indicates that the adsorption was strongly pH dependent. A consistent increase in adsorption capacity of RH and BRH, especially BRH, was noticed as the pH increased from 3 to 4, but further increase in pH from 4 to 8 did not seem to affect the sorption in any way. Similar trends were reported for the adsorption of methylene blue, a cationic dye, onto wheat shells (Bulut and Aydın, 2006), pineapple stem waste, (Hameed and Khairy, 2008) and malachite green (basic green 4), a cationic dye, onto rice straw-derived char (Pavan et al., 2008). The lower adsorption of BY51 at a low pH may be because the adsorbent surface becomes positively charged due to the presence of excess H⁺ ions competing with the cation groups on the dye for adsorption sites. At a higher solution pH, the adsorbent surface may become negatively

charged, which enhances the attraction for positively charged dye cations through electrostatic forces. Similar observations were reported showing that maximum cationic dye

adsorption on agricultural waste occurs at high pH values (Hameed and Khairy, 2008 ; Pavan et al., 2008 ; Wang et al., 2008).

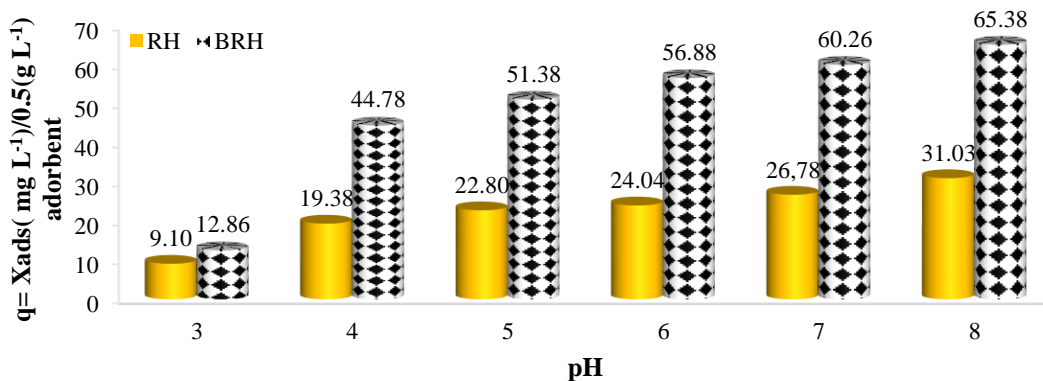


Figure 4. Effect of pH: Comparison of adsorption capacity values for adsorbent ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $M = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $22 \text{ }^\circ\text{C}$)

Effect of contact time and initial BY51 concentrations

It is essential to evaluate the effect of contact time required to reach equilibrium for designing batch adsorption studies (Hadipramana et al., 2016). The effect of contact time and initial BY51 concentration on the maximum adsorption capacity for the two adsorbents is shown in Figs. 5 and 6. Adsorption capacities were studied using a range of BY51 concentrations between 25-150 mg L^{-1} at fixed adsorbent dosage (1.25 g L^{-1}), natural pH and 22°C temperature for both adsorbents. The effect of initial dye concentration can be determined by preparing an adsorbent – adsorbate solution with fixed adsorbent dose and different initial dye concentration for different time intervals and shaking until equilibrium. The

results showed that the adsorption of BY51 increased with an increase in agitation time. However, fast uptake of dye took place in the initial stage of the adsorption process and then the adsorption rate became gradually slower until it reached a constant value for both adsorbent experiments. The uptake of dye was increased from 15.36 to 34.43 mg g^{-1} , and 16.82 to 46.30 mg g^{-1} for RH and BRH adsorbents at 180 min experimental time, respectively, as the initial dye concentration increased from 25 to 150 mg L^{-1} . The increase in initial dye concentration will cause an increase in the loading capacity of the adsorbent and this may be due to the high driving force for mass transfer at high initial dye concentration (Bulut and Aydın, 2006).

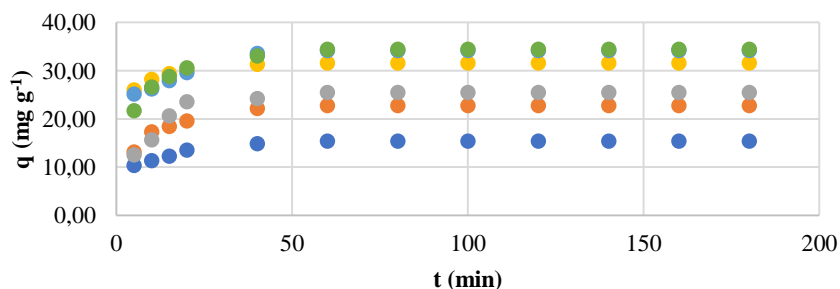


Figure 5. Effect of contact time for various initial BY51 dye concentrations onto RH adsorbent ($M = 1.25 \text{ g L}^{-1}$, natural pH, $22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_0: 25\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$)

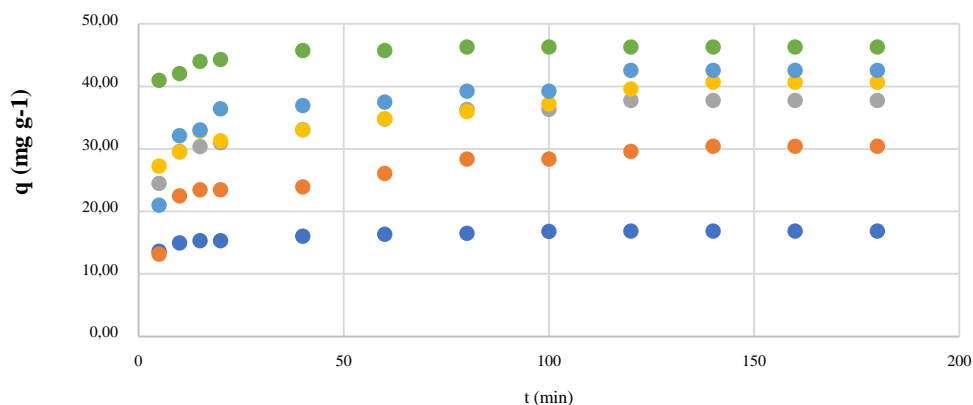


Figure 6. Effect of contact time for various initial BY51 dye concentrations onto BRH adsorbent ($M= 1.25 \text{ g L}^{-1}$, natural pH, $22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_0: 25\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$)

Equilibrium isotherms

In order to optimize the design of an adsorption system to remove dye, it is important to establish equilibrium data for each system. In the present study, experimental data were tested with the Langmuir and Freundlich isotherm models.

The Langmuir isotherm describes the existence of a monolayer of adsorbate at the outer surface of the adsorbent with a finite number of identical sites and is expressed by (Hameed et al., 2009);

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{or} \quad \frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 b} \right) + \left(\frac{1}{Q_0} \right) C_e \quad (\text{Eq.1})$$

where q_{\max} is the monolayer adsorption capacity of the adsorbent and b represents the constant related to the affinity of the binding sites.

The Freundlich isotherm predicts equilibrium on a heterogeneous surface and hence does not assume formation of a monolayer. The

Freundlich equation is given by (Hameed et al., 2009 ; Malekbala et al., 2012 ; Ceylan et al., 2018).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{or} \quad \log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (\text{Eq.2})$$

where K_F and n are Freundlich constants related to adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

The parameters obtained from the Langmuir and Freundlich isotherms and the correlation coefficients are listed in Table 1. The applicability of the isotherm is compared by judging the correlation coefficients (R^2). R^2 values for Langmuir isotherms were found to be higher than those for Freundlich isotherms for both adsorbents. This indicates that the adsorption of BY51 on RH and BRH takes place as monolayer adsorption on a surface that is homogeneous in terms of adsorption affinity and BRH is more effective than RH to remove BY51 dye from aqueous solution.

Table 1. Adsorption isotherm constants for BY51 adsorption onto RH and BRH

Isotherms	RH	BRH
Langmuir isotherm		
q_{\max} (mg g ⁻¹)	38.759	49.020
b (L mg ⁻¹)	0.071	0.123
R^2	0.985	0.997
Freundlich isotherm		
n	3.47	3.32
K_F	9.25	12.51
R^2	0.979	0.927

Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of BY51 onto RH and BRH were calculated with both pseudo first order (Lagergren) and pseudo second order (Ho) kinetic models. The pseudo first order kinetic model is given as (Chowdhury et al., 2011).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.3})$$

where q_t (mg g⁻¹) represents the amount of adsorbate adsorbed at a predetermined time t (min), q_e (mg g⁻¹) is the amount of adsorbate adsorbed at equilibrium and k_1 (1 min⁻¹) is the rate constant.

The pseudo second-order kinetic model, known as the Ho equation, is defined as follows (Lagergren, 1898 ; Ho and McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq.4})$$

where k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) is the pseudo second order rate constant and h (mg g⁻¹min⁻¹) is the initial adsorption rate.

The rate constants, correlation coefficients and other essential parameters for kinetic rate models were calculated for RH and BRH as seen in Table 2. It can be observed that R^2 values for the pseudo second order were higher than for the pseudo first order model. According to R^2 values,

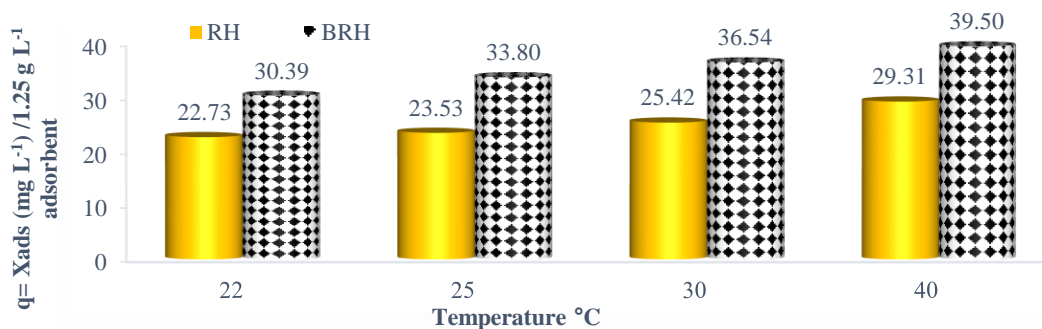
the pseudo first order kinetic model was in the range of 0.7652 - 0.9904 and 0.8993 - 0.9604, whereas the pseudo second order model ranges were 0.9901 - 0.9994 and 0.9889 - 0.9987 for RH and BRH, respectively.

Effect of temperature

Solution temperature is an important parameter for the adsorption mechanism. Any change in the temperature causes a change in adsorption efficiency and adsorption. The effect of temperature on BY51 removal was also investigated using RH and BRH adsorbents at 50 mg/L initial dye concentration and natural pH. The selected temperature values were set at 22, 25, 30, and 40 °C and adsorption capacity results from this study are indicated in Figure 7. Comparing the adsorbents, it is a fact that the adsorption capacity of BRH is higher than RH at all different temperatures. For both adsorbents, a gradual increase in adsorption capacity was detected at an initial dye concentration of 50 mg L⁻¹. The results indicated that the uptake capacity increased with increased temperature, which is attributed to enhanced diffusion of BY51 molecules towards active sites on RH and BRH leading to higher adsorption capacity.

Table 2. Comparison of adsorption kinetic models for different initial BY51 concentrations onto RH and BRH at 22 °C

	Pseudo First Order Kinetic				Pseudo Second Order Kinetic			
	C ₀ (mg L ⁻¹)	k ₁ (1 min ⁻¹)	q _{e1} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e2} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
RH	25	0.0099	4.3501	0.9296	0.0089	15.6006	2.1661	0.9901
	50	0.0233	15.0179	0.7652	0.0028	24.9376	1.7413	0.9958
	75	0.0188	13.4245	0.9802	0.0030	26.1780	2.0558	0.9976
	100	0.0108	5.8060	0.9100	0.0071	31.9489	7.2472	0.9976
	125	0.0138	9.1306	0.9904	0.0066	33.7838	7.5329	0.9992
	150	0.0320	17.3420	0.9694	0.0041	35.8423	5.2671	0.9994
BRH	25	0.0127	7.9378	0.8993	0.0042	20.0000	1.6800	0.9889
	50	0.0154	13.7499	0.9243	0.0029	34.7222	3.4963	0.9943
	75	0.0157	15.5200	0.9313	0.0026	43.2900	4.8725	0.9951
	100	0.0209	18.3442	0.9598	0.0022	46.9483	4.8491	0.9963
	125	0.0200	16.0842	0.9604	0.0032	47.3934	7.1876	0.9981
	150	0.0177	11.8905	0.9462	0.0044	48.3092	10.2686	0.9987

**Figure 7.** Effect of temperature: Comparison of adsorption capacity values for adsorbents (C₀ = 50 mg L⁻¹, M=1.25 g L⁻¹, natural pH)

Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were calculated using the following equations (Chowdhury et al., 2011 ; Abbas and Trari, 2015).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.5})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.6})$$

From Eq. 5-6 we get;

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Eq.7})$$

T is the temperature in Kelvin and R is the universal gas constant defined as 8.314 J mol⁻¹.K⁻¹. The values of ΔH° and ΔS° were determined from slope intercept of the plot of $\ln K_d$ against 1/T (Fig. 8). The values of ΔG° were calculated using Eq 6. The values for the thermodynamic parameters are presented in Table 3. The negative values of ΔG° and the positive values of ΔH° indicate that the adsorption of BY51 dye was spontaneous and endothermic. In addition, positive values of ΔS° imply increased randomness of the solid solution interface during adsorption (Chowdhury et al., 2011).

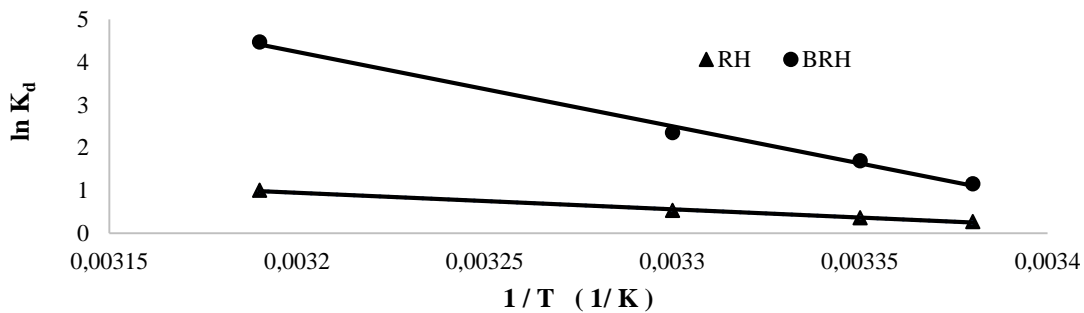


Figure 8. Plots of $\ln K_d$ versus $1/T$ for RH and BRH adsorbents: Continuous lines represent fit of the experimental data ($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $M=1.25 \text{ g L}^{-1}$, natural pH)

Table 3. Thermodynamic parameters ($C_o=50 \text{ g L}^{-1}$, $M=1.25 \text{ g L}^{-1}$, natural pH)

Ads.	Temperature (K)	ΔG° (kJ mol $^{-1}$)	ΔH° (kJ mol $^{-1}$)	ΔS° (j mol $^{-1}$.K $^{-1}$)
RH	295	-4.6595	28.1445	111.2
	298	-4.9931		
	303	-5.5491		
	313	-6.6611		
BRH	295	-2.2835	144.5970	497.9
	298	-3.7772		
	303	-6.2667		
	313	-11.2457		

CONCLUSIONS

In this study, the abilities of RH and BRH adsorbents to remove BY51, a cationic dye, from aqueous solution were investigated. At the same time, adsorption performances of RH and BRH were compared under all experimental conditions. Experimental results show that RH was effective for the removal of BY51. However, BRH is an even more effective adsorbent. Equilibrium data obtained had isotherms calculated using two adsorption isotherm equations: Langmuir and Freundlich models. Adsorption isotherms abided well by the Langmuir model for both adsorbents. The maximum adsorption capacity values were found to be 38.76 mg g^{-1} and 49.02 mg g^{-1} for RH and BRH, respectively. The adsorption was dependent on the pH of the aqueous solution, with a high uptake of cationic dye, BY51, at high pH. The kinetic studies of BY51 dye indicated that the adsorption kinetics of dye onto RH and BRH

followed pseudo second order kinetics at different dye concentration values. The rise in temperature increases the amount of BY51 dye adsorbed. Thermodynamic data demonstrated that BY51 adsorption onto RH and BRH was spontaneous and an endothermic reaction.

REFERENCES

- Abbas M , Trari M, 2015. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study on Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Adsorption onto Apricot Stone. *Process Safety and Environmental Protection*, 98: 424–436.
- Bulut Y, Aydın H, 2006. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination*, 194(1-3): 259-267.
- Ceylan Z, Mustafaoğlu D, Malkoç E, 2018. Adsorption of Phenol by MMT-CTAB and WPT-CTAB: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study. *Particulate Science and Technology*, 36(6): 716-726.

- Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD, 2011. Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution onto NaOH- Modified Rice Husk. *Carbohydrate Polymers*, 86: 1533-1541.
- Chowdhury S, Mishra R, Saha P, Kushwaha P, 2011. Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk. *Desalination*, 265: 159-168.
- Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Tounsadi H, Moustadraf J, Abdennouri M, Zouhri A, Alban AE, Barka N, 2015. Adsorption of Textile Dyes on Raw and Decanted Moroccan Clays: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9: 16-29.
- Ferraro RM, Nanni A, Vempati RK, Matta F, 2010. Carbon Neutral Off – White Rice Husk Ash as a Partial White Cement Replacement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(10): 1078-1083.
- Gong R, Zhu S, Zhang D, Chen J, Ni S, Guan R, 2008. Adsorption Behaviour of Cationic Dyes on Citric Acid Esterifying Wheat Straw. *Desalination*, 230: 220-228.
- Gupta VK, Suhas X, 2009. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *Journal of Environmental Management*, 90(8): 2313-2342.
- Haddad ME, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S, 2012. Removal of a Cationic Dye Basic Red from Aqueous Solution by Adsorption onto Animal Bone Meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science*, 12(1): 48-54.
- Hadipramana J, Riza FV, Rahman IA, Loon LY, Adnan SH, Zaidi AMA, 2016. Pozzolanic Characterization of Waste Rice Husk Ash (RHA) from Muar. *IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering*, 160: 1-10.
- Hameed BH, Khairy MI, 2008. Malachite Green Adsorption by Rattan Sawdust: Isotherm, Kinetic and Mechanism Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 159: 574- 579.
- Hameed BH, Krishni RR, Sata SA, 2009. A Novel Agricultural Waste Adsorbent for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 305-311.
- Hassanein T, Koumanova B, 2010. Evaluation of Adsorption Potential of the Agricultural Waste Wheat Straw for Basic Yellow 21. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45: 407-414.
- Ho YS, McKay G, 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2): 115-124.
- Kuswaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya MC, 2014. Removal of Cationic Methylene Blue and Malachite Green Dyes from Aqueous Solution by Waste Materials of *Daucus Carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(3): 200-207.
- Lagergren S, 1898. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Malekbala MR, Hosseini S, Yazdi SK, Masoudi S, Malekbala MR, 2012. The Study of the Potential Capability of Sugar Beet Pulp on the Removal Efficiency of Two Cationic Dyes. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(5): 704-712.
- Muinde VM, Onyari JM, Wamalwa B, Wabomba J, Nthumbi RM, 2017. Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solutions onto Rice Husks: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Environmental Protection*, 8: 215-230.
- Naiya TK, Singha B, Das SK, 2011. FTIR Study for the Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Rice Waste. *International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE , IACSIT, Singapore* 10: 114-119.
- Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y, 2008. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Adsorption Using Yellow Passion Fruit Peel as Adsorbent. *Bioresource Technology*, 99(8): 3162-3165.
- Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WA, Idris A, 2011. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. *Desalination*, 280: 1-13.
- Santos SCR, Boaventura RAR, 2016. Adsorption of Cationic and Anionic Azo Dyes on Sepiolite Clay: Equilibrium and Kinetic Studies in Batch Mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2): 1473-1483.

Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of The Adsorption Behavior of Basic Yellow 51 Onto Rice Husk and Burned Rice Husk

- Sharma P, Kaur R, Baskar C, Chung WJ, 2010. Removal of Methylene Blue from Aqueous Waste Using Rice Husk and Rice Husk Ash. *Desalination*, 259(1-3): 249-257.
- Sovattei C, Bacani FT, Promentilla MAM, Hinode H, Seinghen H, 2013. Utilization of Untreated and Treated Rice Husk as Adsorbents for Lead Removal from Wastewater. The Research Congress, De La Salle University Manila, March 7-9,2013, pp: 1-7.
- Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM, 2006. Characterization of Mesoporous Rice Husk Ash (RHA) and Adsorption Kinetics of Metal Ions from Aqueous Solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3): 257-267.
- Syafri R, Ahmad I, Abdullah I, 2011. Effect of Rice Husk Surface Modification by LENR the on Mechanical Properties of NR/HDPE Reinforced Rice Husk Composite. *Sains Malaysiana*, 40(7): 749-756.
- Vieira MGA, Neto AFA, Silva GC, Nóbrega CC, Filho AAM, 2014. Adsorption of Lead and Copper Ions from Aqueous Effluents on Rice Husk Ash in a Dynamic System. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31: 519-529.
- Vucurovic VC, Razmovski RN, Tekic MN, 2012. Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1): 108-111.
- Wang XS, Zhang Y, Jiang Y, Sun C, 2008. The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural By-Products. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3): 374-385.

ATP-EMTP Kullanılarak 154 kV Çatal Pilon Direk Havai İletim Hatları için Direk opraklama Direncinin Yıldırım Aşırı Gerilimine Etkisinin İncelenmesi

Mustafa ŞEKER^{1*}, Murat ÇIKAN²

ÖZET: Yıldırım çarpmalarının neden olduğu aşırı gerilimler elektrik güç sistemlerinde önemli elektrik kesintilerine ve sistem elemanlarının ciddi hasar görmesine neden olmaktadır. Yüksek gerilim direklerinde ve transformatörlerinde koruma topraklaması kullanılmaktadır ve koruma topraklaması haricinde özel bir koruma yöntemi uygulanmamaktadır. Havai iletim hatlarında yıldırım çarpmaları genellikle yıldırımın koruma iletkenine çarpması veya direğe çarpması şeklinde görülmektedir. İletim hattı yıldırım darbesine maruz kaldığında yıldırım akımı direk topraklaması üzerinden toprağa akar. Yıldırım darbesi direk topraklama direncine bağlı olarak direk üzerinde yüksek gerilimlerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu gerilim izolatör darbe geriliminin üzerinde oluşursa izolatörlerin hasar görmesine yol açar. Bu nedenle yüksek gerilim iletim hatlarında direk topraklama direncinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada, Türkiye’ de 154 kV enerji nakil hatlarında yaygın olarak kullanılan çatal pilon direkli iletim hattının koruma iletkenine ve taşıyıcı direğine yıldırım çarpması ile ortaya çıkabilecek aşırı gerilimler Alternative Transient Program (ATP) kullanılarak analiz edilmiştir. Analizde çatal pilon direğin eşdeğer modeli üniform olmayan direk modeli olarak tanımlanmıştır. Yıldırım akımı dalga formu ise 8/20 μ s’ lik yıldırım darbesine sahip Heidler fonksiyonu olarak modellenmiştir. Direk topraklama elektrotunun farklı pozisyonları ve uzunlukları için direk toprak direncinin yıldırım çarpmalarında oluşan aşırı gerilimler üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, aynı toprak yapısına sahip direklerde, 5 metre altındaki kısa elektrot uzunluğu ile yapılacak topraklamalarda yatay topraklama yapılmasının izolatör üzerindeki aşırı gerilimleri azalttığını göstermektedir. Eğer elektrot uzunluğu 5 metrenin üzerinde olursa dikey topraklama yapılması önerilmektedir. 154 kV çatal pilon direklerinin kurulacağı alanda toprak yapısı detaylı olarak incelenmeli ve toprak yapısına uygun olarak topraklama elektrodu ve elektrot pozisyonu seçilmelidir.

Anahtar Kelimeler: Havai İletim Hatları, Yıldırım Aşırı gerilimler, Alternatif Transient program (ATP), Çatal Pilon Direk, Direk Toprak Direnci.

Examining the Influence of Tower Grounding Resistance on Lightning Overvoltages for 154 kV Overhead Transmission Line with Fork Pylon Tower using ATP-EMTP

ABSTRACT: Overvoltages by lightning strikes cause significant power outages in electrical power systems and serious damage to electrical system components. Protective grounding is used in high voltage tower and transformers and it is not applied any special protection method other than protective grounding. It is observed that lightning strikes in the overhead transmission line are often seen as the lightning strike on the lightning protection conductor or a tower. When the transmission line is exposed to a lightning strike, the lightning current flows to the ground via tower grounding. The lightning strike causes high voltages on the tower depending on the tower grounding resistance. If this voltage occurs above the isolator impulse voltage, the isolators will be damaged. Therefore, the determination of direct grounding resistance in high voltage transmission lines is very important. In this study, overvoltages due to lightning strikes on the protection conductor or tower of a transmission line with fork pylon tower widely used in 154 kV transmission lines in Turkey have been analyzed using the Alternative Transient Program (ATP). In the analysis, the equivalent model of the fork pylon tower is defined as non-uniform tower model. The lightning current waveform is modelled as a Heidler function with a lightning pulse of 8/20 μ s. The effect of the tower ground resistance on overvoltages occurring in the lightning strikes is evaluated for different positions and lengths of the tower grounding electrode. The results show that horizontal grounding in the same earth structure tower with short electrode length below 5 meters reduces excessive voltages on the insulator. When the length of the electrodes is more than 5 meters, vertical grounding can be recommended. Determining the appropriate grounding position by conducting soil analysis in the area where the tower will be installed prevents the insulators from overvoltages caused by lightning strikes. In the area where 154 kV fork pylon tower will be installed, the soil structure should be examined in detail and the ground electrode and electrode position should be selected in accordance with the soil structure.

Keywords: Overhead Transmission Line, Lightning Overvoltages, Alternative Transient Program (ATP), Fork Pylon Towers, Tower Earth Resistance

¹ Mustafa ŞEKER (Orcid ID: 0000-0003-1078-8340), Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Gölhisar Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Gölhisar/Burdur, Türkiye

² Murat ÇIKAN (Orcid ID: 0000-0001-6723-5769), Çukurova Üniversitesi, Adana Organize Sanayi Bölgesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa ŞEKER, e-mail: mseker@mehmetakif.edu.tr

GİRİŞ

Yıldırımlar; atmosferik olaylara bağlı olarak bulut ile yeryüzü arasında oluşan gerilimin dielektrik dayanımı aşması ile meydana gelir (Minnaar ve ark., 2012). Yıldırım darbelerinin oluşturacağı maksimum yıldırım akım seviyelerinin belirlenmesi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde yıldırım akımlarının tespit edilen tepe değerlerine bağlı olarak “birikmeli olasılık dağılımları” tanımlanmıştır (Özkaya, 1996). Birikmeli olasılık dağılımlarına göre yıldırım akımlarının genellikle birkaç kiloamperden 30 kA' i aşan akım darbelerinin oluşmasına neden olduğunu ve bazen de bu akım darbelerinin değerinin 100 kA' e kadar ulaşabileceğini görülmektedir. Fakat yıldırım akımının 100 kA' den yüksek olma olasılığı %3'tür. 10 kA ve üzerinde olma olasılığı ise %85'dir (Özkaya, 1996).

Tüm yüksek gerilim havai iletim hattı direklerinde ve transformatörlerinde koruma topraklaması kullanılmaktadır. Koruma topraklaması haricinde özel bir koruma yapısı mevcut değildir (Gencer, 2015). Yüksek gerilim hatlarına yıldırım çarpması durumunda yıldırım akımı direk olarak topraklama direnci üzerinden toprağa akar. Akan bu akım, direk topraklama direncine bağlı olarak direk üzerinde yüksek bir gerilimin oluşmasına neden olur. Şayet oluşan bu gerilim izolatörler üzerinde darbe dayanma geriliminden yüksek bir seviyeye ulaşırsa izolatörlerin zarar görmesine neden olur ve elektrik kesintilerine sebebiyet verir (Kaygusuz ve ark., 2003). Yüksek akım darbelerine sahip yıldırımların yüksek gerilim havai hat elektrik direklerine çarpmaları oldukça sık karşılaşılan bir durumdur. Ayrıca direklerde meydana gelen yıldırım çarpmaları; yıldırımın iletim hatlarındaki faz iletkenlerine veya koruma iletkenine çarpması şeklinde de görülebilir. Fakat her üç durumda da ortaya çıkan aşırı gerilimler iletim hatlarında nominal değer çok üzerinde gerilim yükselmelerine neden

olmaktadır (Beaty, 2006, Ueda ve ark., 2000). Yıldırım çarpmaları genellikle yıldırımın koruma iletkenine çarpması veya iletim hattındaki taşıyıcı direğe düşmesi şeklinde olmaktadır.

Yıldırım aşırı gerilimler nedeni ile iletim hattında yüksek gerilimlerin oluşması elektrik sisteminde kullanılan diğer ekipmanların da ciddi zarar görmelerine neden olur. Ayrıca iletim hattına bağlı olan güç transformatörlerinde izolasyon bozulmalarına da yol açarlar. Bu nedenle yıldırım aşırı gerilimlerinin elektrik iletim hatları üzerinde oluşturacağı etkilerin değerlendirilmesi güç sistemlerinin kararlılığının sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Yıldırımların neden olduğu aşırı gerilimlerin laboratuvar ortamında deneysel olarak gözlemlenmesi ve değerlendirilmesi oldukça zordur. Ayrıca bu uygulamalar yüksek maliyetler içermektedir (Greenwood, 1991). Bu zorluğun üstesinden gelmek ve bu alanda çalışan araştırmacılara yardımcı olmak amacıyla çok sayıda benzetim programı geliştirilmiştir. Geliştirilen benzetim programları yardımıyla yıldırım çarpmalarının neden olduğu aşırı gerilimlerin analiz edilmektedir. Fakat daha doğru bir analiz gerçekleştirebilmek için yıldırım dalga formu şekli, elektrik sistemine ait hat tipleri, direk modelleri ve izolatörler gibi sistem elemanlarının doğru bir şekilde modellenmesi gereklidir. Dommel' in çalışmalarını temel alan Alternative Transient Program (ATP) elektrik sistem elemanlarının doğru bir şekilde modellenmesine olanak sağlamaktadır ve elektrik sistemlerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dommel, 1969, Dommel, 1995).

Yıldırım dalga formunu tanımlanmasında Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (International Electrotechnical Commission – IEC) tarafından tanımlanan dalga formları kullanılır. IEC tarafından yıldırım akımı dalga formu için 10/350 µs ve 8/20 µs'lik akım dalga formları kullanılmaktadır. Bu dalga formlarında birinci kısımdaki sayısal değer akımın pik

Bu çalışmada, Türkiye’de 154 kV iletim hatlarında yaygın olarak kullanılan çatal pilon direkli iletim hattının koruma iletkenine ve taşıyıcı direğe yıldırım çarpması durumundaki aşırı gerilimler Alternative Transient Program (ATP) kullanılarak incelenmiştir. Benzetimde iletim hattı 7 direk ile modellenmiştir. Direğe ve koruma iletkenine yıldırım çarpması durumunda yıldırımın düştüğü direkte ve komşuluğundaki direkte izolatörler üzerinde oluşan aşırı gerilimler incelenmiştir ve direk topraklama direncinin yıldırım aşırı gerilimleri ile olan ilişkisi değerlendirilmiştir. Yıldırım darbesi 8/20 µs’ lik yıldırım dalga formu olarak tanımlanmıştır. Yıldırımın akımı Heidler fonksiyonu olarak modellenmiştir. Heidler fonksiyonunda maksimum yıldırım akımı değeri ise istatistiklere göre en sık karşılaşılan durum olan 10 kA olarak tanımlanmıştır (Özkaya, 1996). İletim hattının karakteristiği tanımlamada JMarti frekans bağımlı model kullanılmıştır (Orlando, 1999). Çatal pilon direğin modellenmesinde uniform olmayan direk modeli seçilmiştir. İletim hattı direklerinde, topraklama elektrodunun yatay ve dikey yerleşim pozisyonlarının yıldırım aşırı gerilimlerine olan etkisini değerlendirilmiştir. Farklı uzunluklardaki topraklama iletkeninin yatay ve düşey pozisyonları için yıldırım aşırı gerilimlerin izolatörler üzerinde oluşturduğu etkiler değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Yıldırımların neden olduğu aşırı gerilimlerin analizinin yapılabilmesi için iletim hattının doğru bir şekilde modellenmesi gereklidir. İletim hattında kullanılan iletkenlerin

çapları ve metrik direnç değerleri, iletkenlerin geometrik yapısı, iletkenlerin yeryüzü ve birbirleri arasındaki mesafeler, iletim hattında kullanılan direğin geometrik yapısı ve direk yüksekliği gibi birçok parametrenin dikkate alınması gereklidir.

Çatal Pilon Direk için Eşdeğer Devre Modelinin Tanımlanması

Türkiye’de 154 kV iletim sisteminde kullanılan çatal pilon direği oluşturan kısımlar Şekil 2’ de sunulmuştur. Şekilden 2’den görüldüğü gibi çatal pilon direklerde iki adet koruma iletkeni kullanılmaktadır. Üç fazlı iletim sistemi için A-B-C fazlarının ve koruma iletkenlerinin hat geometrisi Şekil 3’ deki gibidir. Şekil 2’ de sunulan çatal pilon direğin geometrik yapısı kullanılarak bu çalışmada kullanılacak olan direk boyutları ise Çizelge 1’ de gösterilmiştir.

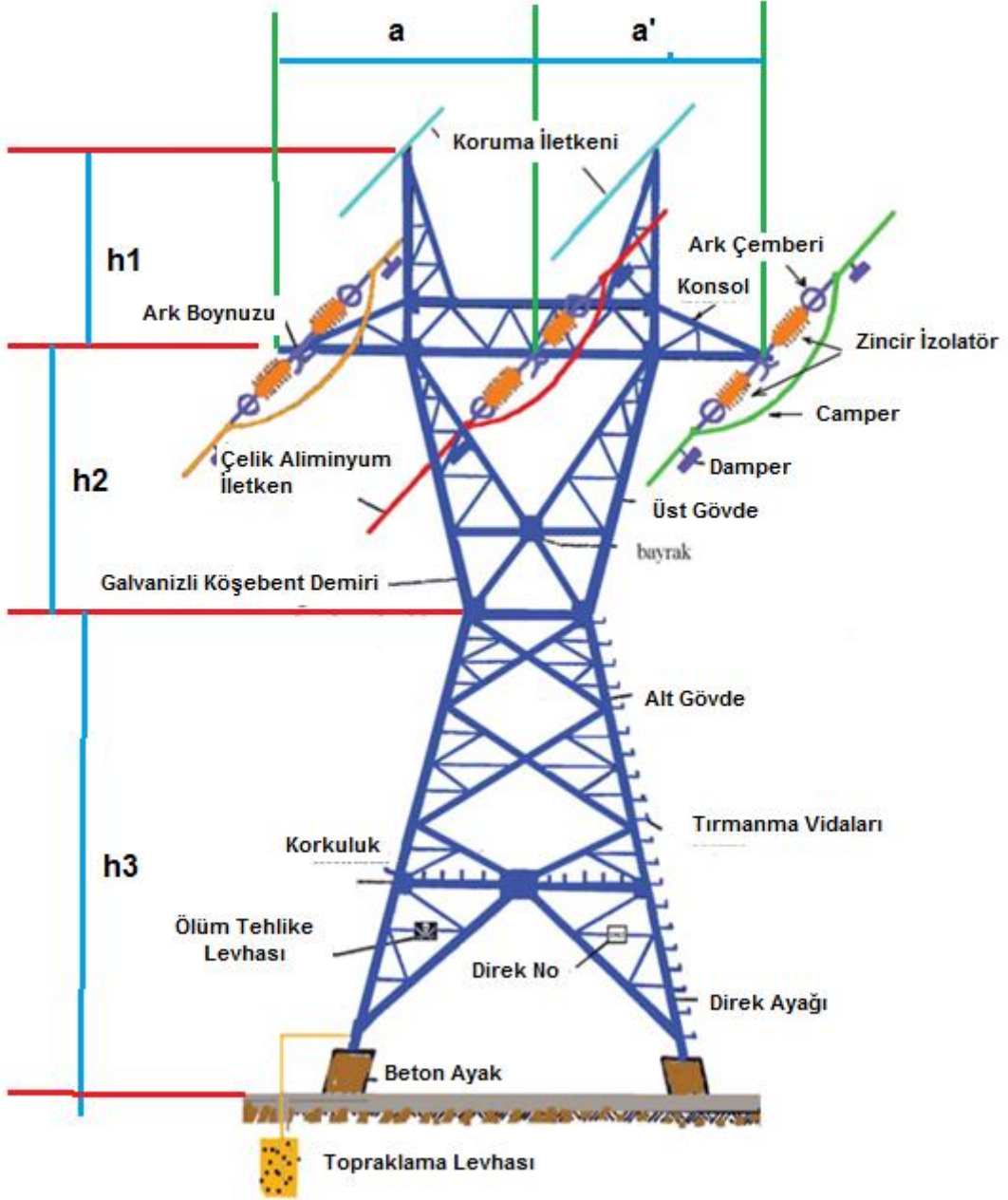
Çatal pilon direğin direk modelinin tanımlanması üniform olmayan iletim hattının modellenmesine dayanmaktadır ve bu kabulde direk eşit parçalara bölünerek her bir bölüm için karakteristik empedanslar tanımlanır. Bu değişim denklem 1’ de sunulan üstel bir fonksiyon olarak ifade edilir (Kaygusuz ve ark., 2002).

$$Z_0(x) = 150. e^{q.x} \quad (1)$$

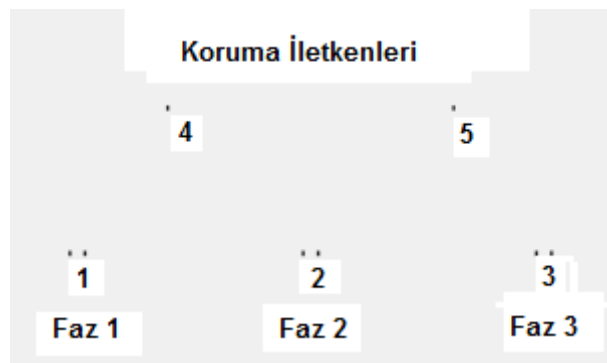
Bu ifadede q direk yüksekliğine bağlı sabittir. x ise yer seviyesinden olan yüksekliktir. Çizelge 1’de sunulan ölçülendirmeler dikkate alınarak elektrik direğinin karakteristik empedansları direğin üst bölümlerinde 220 Ω ve direğin alt kısmında ise 150 Ω olarak hesaplanmıştır (Şeker ve Kaygusuz, 2011).

Çizelge 1. Şekil 1’de sunulan çatal pilon direğin boyutları

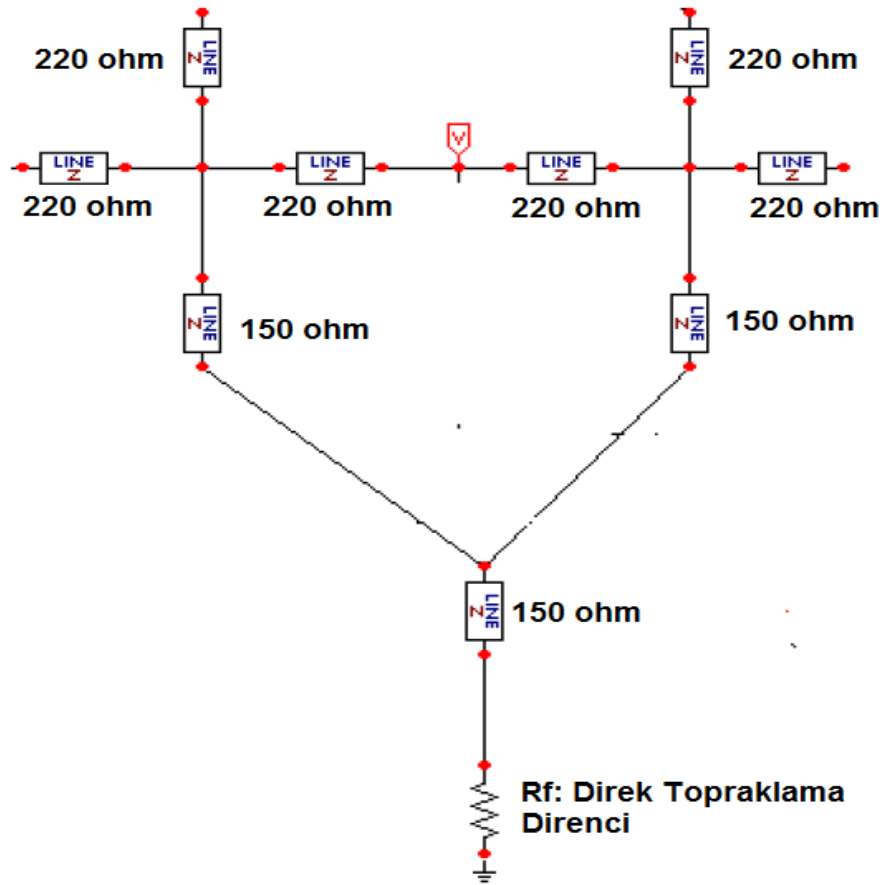
a	a'	f	h1	h2	h3	h (h1+h2+h3)
5.9m	5.9m	7.2m	3.85m	8m	15.15m	27m



Şekil 2. Türkiye'de 154 kV iletim hatlarında kullanılan çatal pilon direği oluşturan kısımlar.



Şekil 3. Çatal pilon direkte fazlar ve koruma iletkenleri arasında oluşan hat geometrisi.



Şekil 4. Çatal pylon direğin eşdeğer ATP devre modeli (Şeker ve Kaygusuz, 2011).

Çizelge 2. İletim hattının karakteristik değerleri.

İletken	Tip	İletken Çapı	Direnç (Ω/km)
Faz İletkenleri	Kardinal	30,35	0,0586
Koruma İletkeni	Koruma İletkeni	9,78	1,4625

	Ph.no.	Rin	Rout	Resis	Horiz	Vtower	Vmid	Separ	Alpha	NB
#		[cm]	[cm]	[ohm/km DC]	[m]	[m]	[m]	[cm]	[deg]	
1	1	0.3505	1.517	0.0586	-5.9	23.15	18.5	40	0	2
2	2	0.3505	1.517	0.0586	0	23.15	18.5	40	0	2
3	3	0.3505	1.517	0.0586	5.9	23.15	18.5	40	0	2
4	4	0.2445	0.489	1.4625	-3.6	27	22.15	0	0	0
5	5	0.2445	0.489	1.4625	3.6	27	22.15	0	0	0

Şekil 5. Şekil 2' de sunulan hat geometrisine bağlı olarak havai iletkenlerin konfigürasyonu.

İletim Hattının Karakteristik Değerleri

Türkiye'de 154 kV iletim hatlarında kardinal tipi iletken yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmada gerçekleştirilen analizlerde iletim hattının kardinal tipi iletken

içerdiği kabul edilmiştir. Koruma iletkeni için ise 7N8 tipi iletken kullanılmıştır. TEİAŞ katalog bilgileri kullanılarak elde edilen iletim hattının karakteristik değerleri Çizelge 2' deki gibidir. Şekil 3'de sunulan hat geometrisine

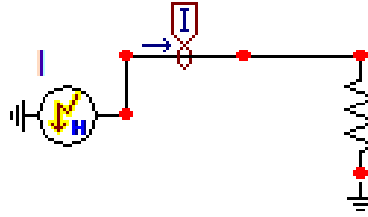
bağlı olarak havai iletkenlerin konfigürasyonu ise Şekil 5’ de sunulmuştur. Bu çizelge kullanılarak JMarti modelin parametreleri tanımlanarak LCC iletim hattı modeli tanımlanmıştır.

Yıldırım Dalga Şeklinin Modellenmesi

Yıldırım darbelerinin modellenmesinde IEC tarafından tanımlanan 10/350 µs ve 8/20 µs’ lik yıldırım akımı dalga formları kullanılmaktadır. 8/20 µs’ lik yıldırım akımı dalga formu, yıldırımın direk olarak etkisini tanımlarken 10/350 µs’ lik yıldırım akımı dalga formu ise yıldırım akımının endirekt etkisini tanımlamaktadır. 8/20 µs’ lik dalga formu ifadesinin anlamı, yıldırım akımının maksimum

değere 8. µs’ de ulaşacağını ve 20. µs’de maksimum akım değerinin %50’ sine düşeceğini belirtmektedir. İstatistiksel olarak en sık olarak görülen yıldırım akımının maksimum genlik değeri 10 kA ile 20 kA aralığında görülmektedir (Uman, 1986). Bu çalışmada yıldırım akımlarının izolatörler üzerinde minimum oluşturacağı etkiyi değerlendirmek için yıldırım akımının maksimum değeri 10 kA olarak alınmıştır.

Yıldırım akımı dalga formu, Şekil 6’ da gösterildiği gibi, akım kaynağı ve akım kaynağına paralel bir direnç yardımı ile modellenilebilir (Ametani ve Kawamura, 2005).



Şekil 6. ATP program ile akım kaynağı ve paralel empedans ile modellenen yıldırım darbesi modeli.

Yıldırım akımı dalga formunu tanımlamada Heidler fonksiyonu kullanılmıştır ve yıldırım akımı dalga formunun maksimum akım değeri 10 kA, paralel direnç değeri ise 400 Ω olarak alınmıştır (Bewly, 1963). Heidler fonksiyonu denklem (2) ve denklem (3) ‘ de sunulan matematiksel ifadeler ile tanımlanır.

$$i(t) = \frac{I_0}{\eta} \cdot \frac{(t - \tau_1)^n}{\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^n + 1} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2)$$

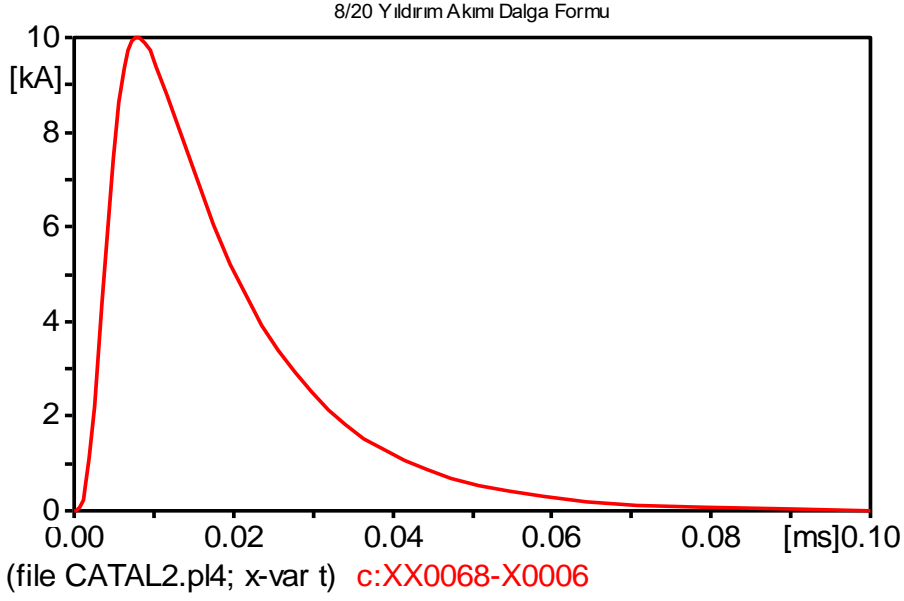
(2) ifadesinde; I_0 -yıldırım akımının tepe değeri, τ_1 -Akımın yükselme zamanına bağlı zaman sabiti, τ_2 -Akımın gecikme zamanına bağlı zaman sabiti, n - Akımın diklik faktörüdür.

$$\eta = e^{\left[-\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right) \cdot \left(n \cdot \frac{\tau_2}{\tau_1}\right)\right]^{\frac{1}{n}}} \quad (3)$$

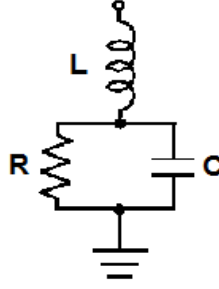
(3) denklemdeki diklik faktörü yıldırım akımının maksimum değere ulaşma süresini belirlemektedir. 8/20 µs’ lik yıldırım akımının elde edilebilmesi için n değeri 2 olarak alınmıştır. Çalışmada kullanılan 8/20 µs’ lik yıldırım akımı dalga formu Şekil 7’ de sunulmuştur.

Direk Topraklama Direncinin Belirlenmesi

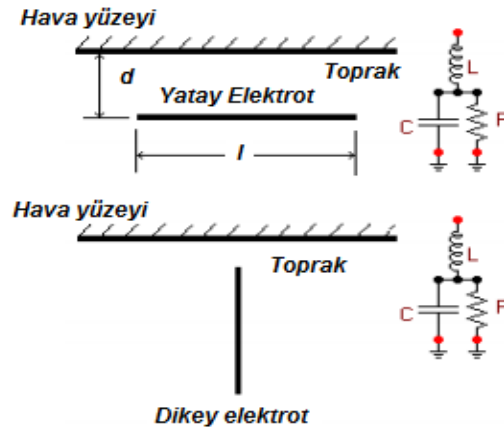
Havai iletim hatlarını taşıyan direklerin direk dibinde topraklanması gereklidir. Düşük frekans durumlarında topraklama direnci elektrotun yatay veya düşey pozisyonda kullanılmasına göre değişiklik göstermektedir. Yıldırım aşırı gerilimlerin oluşturduğu yüksek akım nedeni ile topraklama direnci Şekil 8’ de sunulduğu gibi toplu devre yüksek frekans modeli ile tanımlanır (Rudenberg, 1968).



Şekil 7. ATP yazılımı kullanılarak Heidler fonksiyonu ile elde edilen 8/20 μ s'lik dalga formu.



Şekil 8. Topraklama direnci için toplu devre yüksek frekans modeli.



Şekil 9. Topraklama direnci için yatay ve düşey elektrot yapısı ile toplu devre yüksek frekans modeli.

Topraklama elektrotlarının dikey veya yatay pozisyonda kullanılabilir. Her iki durumda toplu devre yüksek frekans devre modelleri Şekil 9' deki gibidir.

Rudenber tarafından sunulan toplu devre yüksek frekans toprak direnç modelinde

elektrotların yatay veya dikey olması durumuna göre R direnç değerleri Dwight ve Sunde tarafından sunulan matematiksel eşitlikler ile ifade edilir. Dwight' a göre topraklama elektrotunun dikey olarak kullanılması durumundaki direnç matematiksel ifadesi (4)

eşitliğinde sunulmuştur (Dwight, 1936). Sunde'ye göre ise topraklama elektrotlarının yatay olarak yerleştirilmesi durumunda direnci değeri (5) eşitliği ile ifade edilmektedir (Sunde, 1968).

$$R = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot l} \left[\ln \left(\frac{4l}{a} \right) - 1 \right] \quad (4)$$

$$R = \frac{\rho}{\pi \cdot l} \left[\ln \left(\frac{2l}{\sqrt{2ad}} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

Bu eşitliklerde; ρ - toprağın direnci, l - topraklama direncinin uzunluğu, a -topraklama elektrotunun yarıçapı, d -elektrotların gömülme derinliğidir ve $l > a$ ve $l > d$ olduğu kabul edilir. Topraklama direnci için sunulan, toplu devre yüksek frekans modelinde kapasitans değeri ise R direncine bağlı olarak (6) eşitliği ile tanımlanır (Sunde, 1968).

$$C = \frac{\rho \cdot \varepsilon}{R} \quad (6)$$

Bu eşitlikte ε ifadesi toprağın geçirgenliğini ifade etmektedir.

Topraklama direnci için sunulan, toplu devre yüksek frekans modelinde L ifadesi ise

hem yatay hem de düşey topraklama elektrotu kullanılması durumunda aynı matematiksel eşitlik ile ifade edilir ve bu eşitlik (7) ifadesi ile tanımlanır (Bourg ve ark, 1995).

$$L = \frac{\mu \cdot l}{2\pi} \left[\ln \left(\frac{2l}{a} \right) - 1 \right] \quad (7)$$

(7) ifadesindeki μ toprağın geçirgenliğini ifade etmektedir.

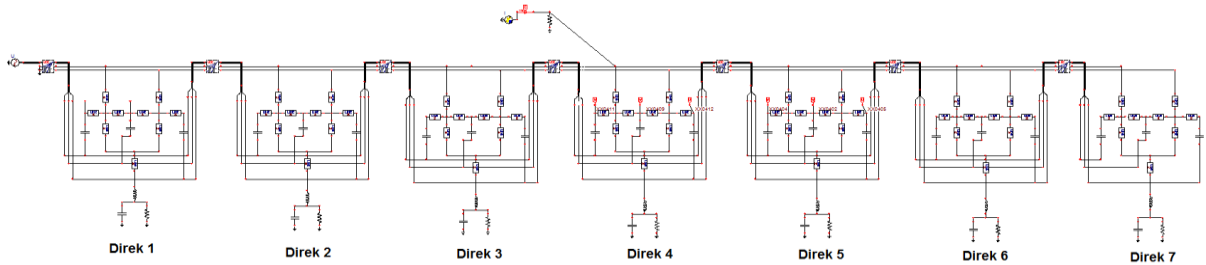
154 kV İletim Sisteminin ATP Modeli

Bölüm 2' de sunulan parametrelerine göre modellenen iletim hattının ATP modeli Şekil 10' da sunulmuştur. Uygulanan modelde direkler arası mesafe 400 m olarak alınmıştır. Hesaplamalarda elektrot çapı 2,5 mm², d=0,8 m, $\rho=50$ ve $\mu=10^{-3}$ olarak kullanılmıştır. Analizlerde izolatörlerin kapasite değeri zincir izolatörün eşdeğeri olan 80 pF alınmıştır (Shaida ve Jamoshid).

Farklı elektrot uzunluğuna göre hesaplanan toplu devre yüksek frekans model parametre değerleri Çizelge 3' de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Yatay ve Düşey elektrot pozisyonu için elektrot uzunluğuna göre hesaplanan toplu devre yüksek frekans modeli parametre değerleri

İletken Uzunluğu (m)	R _{Dikey} (Ω)	C _{Dikey} (F)	R _{Yatay} (Ω)	C _{Yatay} (F)	L (H)
1	32.4292	0.0154	20.7313	0.0241	0.0054
2.5	15.8883	0.0315	14.1258	0.0354	0.0171
5	9.0473	0.0553	9.2693	0.0539	0.0397



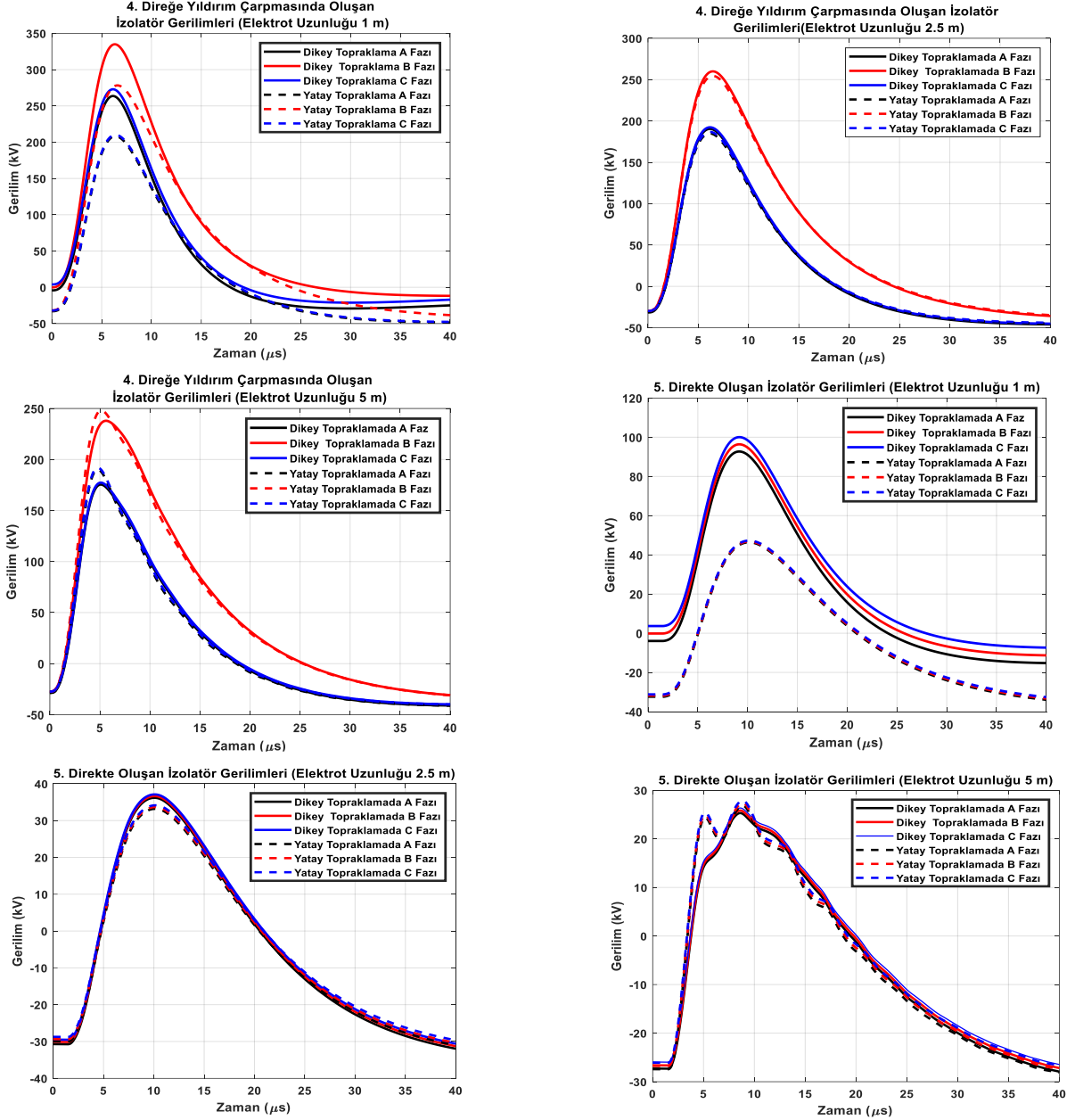
Şekil 10. Yedi çatal pylon direkli 154 kV iletim hattının ATP benzetim modeli

BULGULAR ve TARTIŞMA

Durum 1: Yıldırımın Direğe çarpması

Şekil 10' da sunulan yedi direkli iletim hattı modelinde 4 numaralı direğe 10 kA'lık

yıldırım akım darbesi uygulandığında, farklı elektrot uzunluğu ve pozisyonları için topraklama direncine bağlı olarak 4 ve 5. direklerde oluşan izolatör gerilim seviyeleri şekil 11' da verilmiştir.



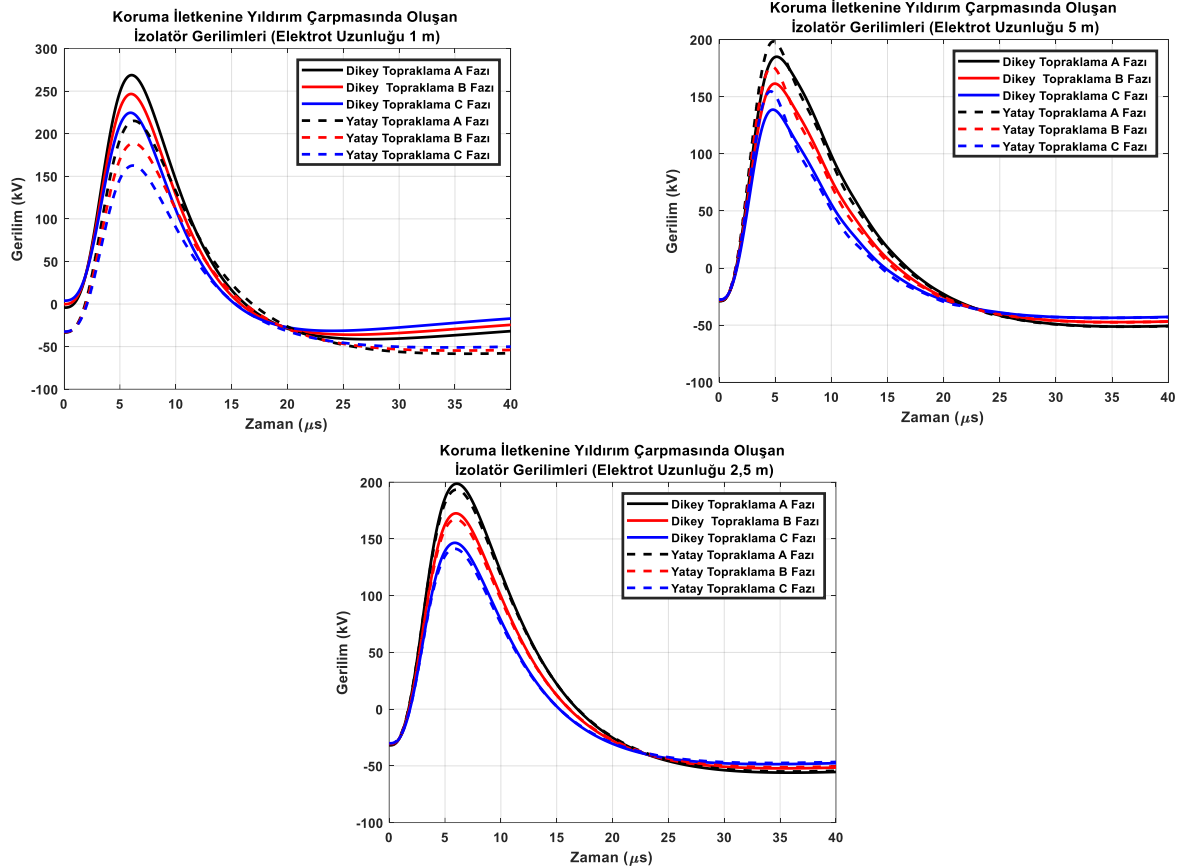
Şekil 11. 4. Direğe yıldırım çarpması durumunda, 4 ve 5. Direklerde izolatörleri üzerinde oluşan gerilim seviyeleri.

Şekil 11' den görüldüğü üzere aynı toprak yapısı dikkate alındığında, 2,5 metrenin altında yatay topraklama yapılması durumunda direğe yıldırım çarptığında izolatör gerilim seviyelerini dikey topraklamaya göre daha az olmaktadır. Topraklama elektrot uzunluğunun 2,5 metre olması durumunda ise gerilim seviyeleri birbirine yakındır. Topraklama elektrotu 5 m seçildiğinde ise dikey topraklama yapılması izolatör gerilimlerini azalmasında

yatay topraklamaya göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

Durum 2: Yıldırımın Koruma İletkenine çarpması

Şekil 10' da sunulan yedi direkli iletim hattı modelinde 4 numaralı direğin koruma iletkenine 10 kA'lık yıldırım akım dardesi uygulandığında, farklı elektrot uzunluğu ve pozisyonları için topraklama direncine bağlı olarak 4. direkte oluşan izolatör gerilim seviyeleri şekil 12'deki gibidir.



Şekil 12. 4. direğin koruma iletkenine yıldırım çarpması durumunda izolatör gerilim seviyeleri.

Şekil 12'den görüldüğü gibi, aynı toprak yapısı dikkate alınarak iletim hattının koruma iletkenine yıldırım düşmesi durumunda 2,5 meternin altında kullanılan topraklama elektrotları için yatay topraklama yapılması izolatörler üzerindeki gerilim etkisini azaltacaktır. 2,5 m elektrot uzunluğu seçildiğinde yatay ve dikey topraklama durumunda izolatör gerilim seviyeleri birbirine eşittir. Elektrot uzunluğunun 5 metre olması durumunda ise dikey topraklama yapılması, yıldırım aşırı gerilimlerin izolatörler üzerindeki oluşturacağı etkiyi azaltacaktır.

SONUÇ

Yüksek gerilim havai iletim hattı direklerinde koruma topraklaması kullanılmaktadır. Koruma topraklaması haricinde özel bir koruma yapısı mevcut değildir. Yıldırım aşırı gerilimlerin neden olduğu deşarjlar direk topraklama direnci üzerinden toprağa akmaktadır. Bu çalışmada yıldırım

çarpmalarının neden olduğu yıldırım aşırı gerilimlerin 154 kV çatal pilon direkli iletim hatlarındaki izolatörler üzerindeki etkisi, direk topraklama direncinin değişimi ve topraklama elektrotunun pozisyonu dikkate alınarak ATP programı ile incelenmiştir. Topraklama direncinin tanımlanmasında toplu devre yüksek frekans modeli kullanılmıştır. Benzetim modelinde yıldırım çarpmasının en sık karşılaşılan durumu olan yıldırımın iletim hattını taşıyan direğe çarpması ve koruma iletkenine çarpması durumları dikkate alınmıştır.

Analiz sonuçları incelendiğinde, aynı toprak yapısına sahip 154 kV çatal pilon direklerine yıldırım çarpması durumunda en fazla etki, yıldırımın iletim hattını taşıyan direk üzerine çarpması durumunda oluşmaktadır. Çatal pilon direk için elektrot uzunluğunun 2,5 m'den kısa kullanılması durumunda yatay topraklama elektrotu kullanılması yıldırım çarpmalarında izolatörler üzerindeki aşırı gerilimlerin azaltılacağı belirlenmiştir. Topraklama elektrot

uzunluğu 2,5-5 metre aralığında seçildiğinde yatay ve dikey topraklamada elde edilen izolatör gerilim seviyeleri yakın olmaktadır. Elektrot uzunluğu 5 metrenin üzerinde seçilirse çatal pilon direk için dikey topraklamanın tercih edilmesi izalatör üzerinde oluşacak aşırı gerilimleri azaltılmasını açısından daha uygun olacaktır. Elektrot uzunluğunun topraklama pozisyonuna uygun olarak seçilmesi yıldırım aşırı gerilimlerinin izolatör üzerindeki etkilerini azaltarak elektriksel sistemin daha kararlı çalışmasını sağlayacaktır. 154 kV çatal pilon direklerinin kurulacağı alanda toprak yapısı detaylı olarak incelenmeli ve toprak yapısına uygun olarak topraklama elektrodu ve elektrot pozisyonu seçilmelidir.

KAYNAKLAR

- Ametani A, Kawamura T, 2005. A Method of a Lightning Surge Analysis Recommended in Japan using EMTP, IEEE Transaction on Power Delivery, (20): 867-875.
- Beaty HW, 2006. Standart Handbook for Electrical Engineers, New York: Mcgraw-Hill Professional, ISBN 978-0071762328.
- Bewly BV, 1963. Travelling Waves on Transmission Systems, New York Dover,
- Bourg S, Sacepe B, Debu T, 1995. Deep earth electrodes in highly resistive ground: Frequency behaviour, in Proc. 1995 IEEE International Symposium Electromagn. Compat. 1995, pp:584-589.
- Chislom WA, Chow YL, Strivastova KD, 1991. Lightning Surge Responce of Transmission Towers, IEEE Transaction, Pas- 102 (8): 3232-3242.
- Çiftçi A, Altundağ E, Bulut Ö, Uysal HH, 2017. Burdur İli Elektrik Dağıtım Şebekesinde Meydana Gelen Arızalara Genel Bir Bakış ve Çözüm Önerileri, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Özel Sayı 1, s. 44-55.
- Dwight HB, 1936. Calculation of the resistances to ground, Electr. Eng., (55): 1319–1328.
- Dommel HW, 1969. Digital Computer Solution of Electromagnetic Transients in Single and Multiphase Networks, IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems, Vol. Pas-88:388-399,
- Dommel HW, 1995. EMTP Theory Book, Bonneville Power Administration, Conversion into Electronic Format by Canadian/American EMTP user Group .
- Gencer NC, 2015. Yıldırım Aşırı Gerilimlerin Yüksek Gerilim Hatlarına Etkileri-Direklerin Topraklama Direnci ile İzolatör Atlama Gerilimi İlişkisi-Parafudurlar Transformör Eklatörlerinin Etkinliği, TMMMOB EMO Ankara Şubesi Haber Bülteni (2015/1).
- Greenwood A, 1991. Electrical Transients in Power Systems, New York: John Willey & Sons, ISBN 978-0471620587.
- International Electrotechnical Commission (IEC) Standarts 61643-11
- International Electrotechnical Commission (IEC) Standarts 61000-4-5
- Kaygusuz A, Mamiş MS, Akin E, 2002. S-Domain Analysis of Lightning Surges on Transmission Tower, First International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Bakü, Azerbaijan.
- Kaygusuz A, Mamiş MS, Erhan A, 2013. Elektrik Direklerinde Oluşan Aşırı Gerilimlerin Laplace Dönüşümü ile Analizi, SAU Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, Cilt 7, (Mart) Sayı 1.
- Kawai M, 1964. Studies of the Surge Responce on a Transmission Line Tower, IEEE Transaction, PAS-83:30-34.
- Minnaar UJ, Gaunt CT, Nicolls F, 2012. Characterisation of power system events on South African transmission power lines, Electric Power Systems Research (88): 25-32.

- Orlando PH, 1999. Alternative Transient Program: Comparison of Transmission Line Models, Revista Latinoamericana del ATP, (1): 1-5.
- Özkaya M, 1996. Yüksek Gerilim Tekniği Cilt 2– Aşırı Gerilimler ve Aşırı Gerilimlere Karşı Koruma, Yüksek Gerilimlerin Üretilmesi, Yüksek Gerilimlerin Ölçülmesi, s. 34-34, İstanbul.
- Rudenberg R, 1968. Electrical Shock Waves in Power System, Cambridge, MA: Harward Univ. Press.
- Shaida N, Jamoshid BT, 2008. Lightning Simulation Study on Line Surge Arresters and Protection Design of Simple Structures, Degree Of Master Of Engineering (Electric – Power) Faculty of Electrical Engineering University Technology, Malaysia.
- Sunde, E. D.,1968, Earth Conduction Effects in Transmission Systems, 2nd ed. New York: Dover.
- Şeker, M., Kaygusuz, A., 2011, 154 kV’luk Enerji Nakil Hatlarında Kullanılan Kafes Direklerin Yıldırım Analizi, Fırat Üniversitesi Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, Elazığ, Türkiye.
- Ueda , Ito T, Watanabe H, Funabashi T, Ametani A, 2000. A Comparasion between two Tower Model for Lightning Surge Analysis Of 77 kV System, International Conference on Power System Technology (POWERCON 2000), 4-7 December, Australia, Proceedings (CAT NO. 00EX409),
- Uman MA, 1986. All About Lightning. Toronto: Dower Publication,. Isbn 978-0486252377.
- Yıldırımdan Koruma Yönetmeliği, 2017. s. 67.

A New Mathematical Model for Assembly Line Worker Assignment and Balancing

Hamid YILMAZ^{1*}, Yunus DEMİR²

ABSTRACT: Aim of assembly line balancing is to assign the product parts to the workstations that constitute the assembly line. Worker assignment problem is a new problem variety in assembly lines that typically is met in different situations in which the workforce is not homogeneous. This problem is different from the well-known simple assembly line balancing problem from the view point of task execution times of nonhomogeneous workers. In this paper, we introduce a new mathematical formulation with objective function to minimize the cycle time for the assembly line worker assignment and balancing problem (ALWABP). GUROBI solver is used for the problem solution. The mathematical model is examined by using a standard test problem set. As a result of the experiments, it is observed that the proposed mathematical model is more effective in terms of solution quality and CPU time than the current mathematical method.

Keywords: Worker assignment, Assembly line balancing, Mathematical modelling

¹ Hamid YILMAZ (**Orcid ID:** 0000-0003-0852-4119), Bayburt University, Engineering Faculty, Industrial Engineering Department, 69000 Bayburt, Turkey

² Yunus DEMİR (**Orcid ID:** 0000-0002-3874-5388), Bursa Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Industrial Engineering Department, 16330 Bursa, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hamid YILMAZ, e-mail: hamidyilmaz@gmail.com

INTRODUCTION

An assembly line balancing system is a mass production system that is used in standardized product(s), such as white appliances or automobiles. In assembly lines, it usually consists of several stations that are linked to each one by a handling system to move the unfinished products from one station to the next one. Small assembly parts of products are called tasks in assembly line balancing. Tasks are executed by robots, workers or both. Also, these tasks include precedence relations that affect assembly constraints in workstation assignments (e.g light bulbs are assembled before assembly of headlight).

Basic form of a line balancing is known as simple assembly line balancing problem (SALBP). In this problem, objective and basic assignment constraints are taken in consideration (Scholl and Becker, 2006). Also, alternative mathematical models known as General Assembly Line Balancing Problem are presented in the literature (Battaia and Dolgui 2013).

The basic concept of the problem presented in this paper is a special condition of SALBP by incorporating heterogeneity among workers on assembly duration of tasks. This problem is called in the literature as assembly line worker assignment and balancing problem (ALWABP). In ALWABP, assembly time of each task differ due to operator who execute the task, and some task(s) is incompatible for some worker(s). Station and worker assignment procedures are observed in ALWABP. Because of this reason, ALWABP is NP-hard in nature (Pereira, 2018).

In the literature, minimizing the cycle time is a common aim for the ALWBP and it is called ALWBP-2. In this study, ALWBP-2 is discussed with a new mathematical model. For the first time, Miralles et al. (2007), presented Assembly line worker assignment and balancing problem. In that study, they proposed assembly line balancing worker assignment and balancing problem that assigning tasks to workers with consideration of

work capacity and respecting the constraints of each private individual.

Benchmark data sets (Roszieg, Heskia, Tonge, Wee-Mag) for assembly line worker assignment and balancing problem type-2 are proposed by Chaves et al. (2007).

Miralles et al. (2008), presented a branch and bound algorithm with different parameters and search strategies, with mathematical model formulation. Also branch and bound algorithm based heuristic is proposed for large test instances to improve the solution quality.

Chaves et al. (2009), proposed a hybrid method clustering search to solve the ALWABP. Computational results are presented to demonstrate the efficacy of the method.

A tabu search metaheuristic developed by Moreira and Costa (2009) for assembly worker assignment and balancing problem. The presented method is flexible, simple, accurate and fast. They compare the method with other solution methods available in the literature and the results show that the tabu algorithm outperforms other methods.

Blum and Miralles (2011), introduced beam search algorithm with the objective of minimizing the cycle time for solving the ALWABP-2 for fixed number of station. The algorithm is enhanced method for the ALWABP-2 based on experimental results.

Moreiro et al. (2012), proposed simple heuristics for the ALWABP. A constructive heuristic framework is developed in their study. The results show that the heuristic is fast and achieved good solution results.

A genetic algorithm developed by Mutlu et al. (2013) to solve assembly line worker assignment and balancing problem, and three search method are adopted. Performance of iterative genetic algorithm is compared with metaheuristic approaches in the literature with benchmark test problems. The effectiveness and robustness of the method is shown with large set of benchmark test problems.

A branch and bound algorithm is developed by Vila and Pereira (2014), which uses the lower bounds, to solve the ALWABP. Experiments show that the proposed algorithm is the best performing solution method in the literature.

Polat et al. (2016), proposed a two-phase variable neighbourhood search algorithm to solve the type 2 ALWABP problem. The performance of the proposed algorithm is showed on well-known benchmark instances.

Pereira (2018), consider min max regret assembly line and worker assignment balancing problem. Also, Akyol and Baykasoğlu (2019), proposed a new type of ALWABP which considers ergonomic risks, and they called the problem ErgoALWABP. A solution procedure is enhanced to the problem with the multiple-rule based constructive randomized search.

Although many heuristic methods are applied to ALWABP, as seen in the literature proposed mathematical models are limited. In this paper, we introduce a new mathematical formulation with objective function to minimize the cycle time for ALWABP.

MATERIALS AND METHODS

Existing Mathematical Model

Existing model in the literature was formulated by Miralles et al. (2008) and this model is written as below:

i, j : index of task

h : index of worker

s : index of workstation

A : set for tasks

B : worker set

O : workstation set

c : cycle time

t_{hi} : i . task assembly time for h . worker when assembly it

IP_i : immediate predecessor set for i

x_{shi} : 1; when i . task is assigned to operator h in station s , otherwise 0

y_{sh} : 1; when operator h is assigned to station s .

$$\text{Min } c \quad (1)$$

$$\sum_{h \in B} \sum_{s \in O} x_{shi} = 1, \forall i \in A, \quad (2)$$

$$\sum_{s \in O} y_{sh} \leq 1, \forall h \in B, \quad (3)$$

$$\sum_{h \in B} y_{sh} \leq 1, \forall s \in O, \quad (4)$$

$$\sum_{h \in B} \sum_{s \in O} s \cdot x_{shi} \leq \sum_{h \in B} \sum_{s \in O} s \cdot x_{shj} 1, \forall i, j/i \in IP_j \quad (5)$$

$$\sum_{i \in A} t_{hi} \cdot x_{shi} \leq c, \forall h \in B, \forall s \in O, \quad (6)$$

$$\sum_{i \in A} x_{shi} \leq M \cdot y_{sh}, \forall h \in B, \forall s \in O, \quad (7)$$

$$y_{sh} \in [0,1], x_{shi} \in [0,1], \forall h \in B, \forall s \in O, i \in A \quad (8)$$

The aim of objective function is to minimize cycle time (1). Constraint (2) ensures tasks are assigned to worker in one single workstation. Constraint (3) and (4) provide that in every station there will be a worker, and every worker will be assigned to one workstation. Constraint (5) is precedence relations of tasks. Constraints (6) and (7) ensure assigning more than 1 task in a cycle time (c). Constraint (8) is binary variables in model.

Proposed Mathematical Model

Mathematical formulation that was proposed by us can be written as below:

i, h : index of task

t : index of worker

j : index of workstation

I : task set

T : worker set

J : workstation set

c : cycle time

t_{it} : i . task assembly time for t . worker when assembly it

IP_i : immediate predecessor set for i

x_{ij} : 1; when task i is assigned to workstation j , otherwise 0

y_{jt} : 1; when worker t is assigned to workstation j .

$$\text{Min } c \quad (9)$$

$$\sum_{j \in J} x_{ij} = 1, \forall i \in I, \quad (10)$$

$$\sum_{t \in T} y_{jt} \leq 1, \forall j \in J, \quad (11)$$

$$\sum_{j \in J} y_{tj} \leq 1, \forall s \in W, \quad (12)$$

$$\sum_{j \in J} x_{ij} \leq \sum_{j \in J} x_{hj} \quad \forall i \in I, \forall h \in H \quad (13)$$

$$\sum_{i \in I} x_{ij} \leq M \cdot \sum_{t \in T} y_{jt} \quad \forall j \in J \quad (14)$$

$$\sum_{i \in I} (x_{ij} + y_{jt} - 1) \cdot t_{ij} \leq c, \quad \forall j \in J, \forall t \in T, \quad (15)$$

$$y_{jt} \in [0,1], x_{ij} \in [0,1], \forall i \in I, \forall j \in J, \forall t \in T \quad (16)$$

The aim of objective function is to minimize cycle time (9). Constraint (10) ensures tasks are assigned to one single workstation. Constraint (11) and (12) provide that a task will be assign a worker, and an assigned worker will have tasks to execute. Constraint (13) is precedence relations of tasks. Constraint (14) ensures if task or tasks are assigned to a

workstation, a worker will assign to that workstation. Constraint (15) ensure assigning more than 1 task in a cycle time. Constraint (16) is binary variables in model.

RESULTS AND DISCUSSION

In computational experiment section, we proposed computational study with mathematical models. Test problem data is generated from single assembly line balancing problem data set proposed by Chaves et al. (2007). In this data, 320 test problems are grouped into four families (Wee-Mag, Tonge, Roszieg and Heskia). There are 80 test problems in each of the data families. In test problems, each task groups contains 10 test instances and totally 32 test problems are grouped.

The models were run in Microsoft Visual Studio 2015 C# with the solver GUROBI 8.0. The test instances were run on an Intel-Core-i5-3.00 GHz processor and 8 GB main memory running the Windows 10 operating system. 360 seconds are given for each instances. Thus, each instance group has a total time of 3600 seconds. If the optimum result is reached within 360 seconds, the results of the problems are reported. Otherwise, the best results are reported for the problems that cannot be reached at the end of the given time.

Table 1: Binary variable numbers of both models.

Problem #	Family	Group	Proposed Model	Existing Model
			Binary Variables	Binary Variables
1	ROSZIEG	1, 2, 3, 4	116	416
2		5, 6, 7, 8	186	936
3	HESKIEA	1, 2, 3, 4	128	464
4		5, 6, 7, 8	245	1421
5	TONGE	1, 2, 3, 4	800	7100
6		5, 6, 7, 8	1479	20 519
7	WEE-MAG	1, 2, 3, 4	946	9196
8		5, 6, 7, 8	1786	27 436

As seen in Table 1, existing model has more binary variables than proposed model with the ratio of 91,57%. In Figure-1, binary variable numbers of both model is showed as a graph. Existing model's binary variable number is showed with red and proposed model is showed with blue lines. Also, when we examine the

graphical display of the binary variable of both models, it is clear that binary variable ratio have a tendency to increase in existing model. But in the proposed model increasing trend of binary variables are less than 1/4 times when comparing the existing model.

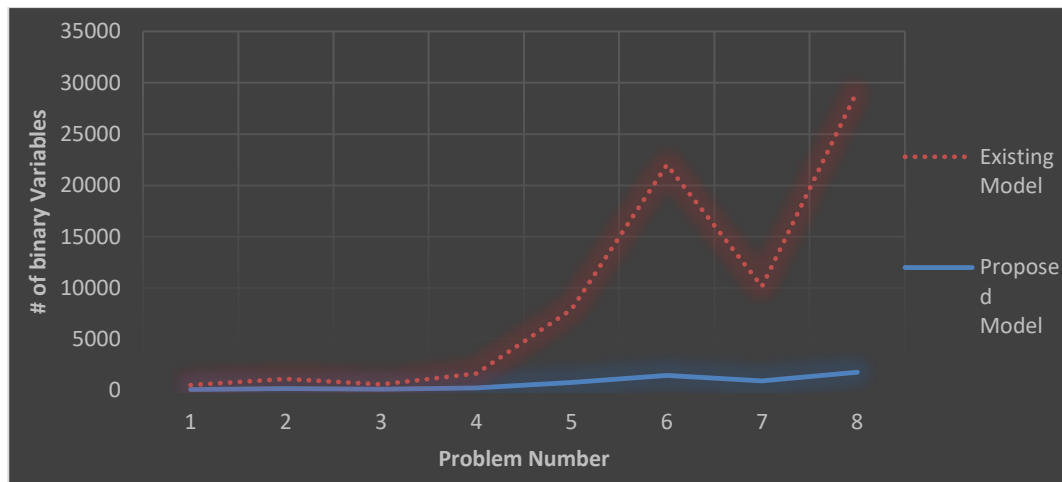


Figure 1. Graphical display of binary variables.

In Table 2, the first and second column represents the test problem family name and group number of the family respectively. Each test problem family group consists of 10 instances. Therefore, cycle time shows the average results of ten instances. The task numbers of Roszieg, Heskia, Tonge and Wee-Mag is 25, 28, 70 and 75, respectively. Roszieg and Heskia are small sized test instances in the literature. For this reason, in both problems, the best result was reached without exceeding the time given. The table have 2 main areas, one of them is existing model and the other one is proposed model data. Solution data columns represent cycle time, gap (%) and CPU times respectively. According to Tables 2, the results show that proposed new mathematical model is superior to the existing model.

Test problem solutions indicate the findings listed below:

- Better results are obtained for 50% of the 320 test instances in terms of cycle time and 81.25 in terms of CPU time for the problem.
- Also, optimum solutions are found by the proposed model as existing model for the Roszieg and Heskia test problem family.
- For the Tonge family, our mathematical model finds an optimal solution in second group. In fact, existing model cannot.
- In all Tonge and Wee-Mag family, proposed mathematical model find better solutions than existing model in less time.
- It is stated that proposed mathematical model performs better solutions with less CPU time.
- When we compare the average cycle time of both model, once again proposed model creates better solutions with the ratio of 10.28%

Table 2. Comparison of proposed and existing model.

Family	Group	Existing Model			Proposed Model		
		Cycle Time	Gap %	CPU	Cycle Time	Gap %	CPU
ROSZIEG	1	20.10	0.00	0.20	20.10	0.00	0.12
	2	31.50	0.00	0.16	31.50	0.00	0.09
	3	28.10	0.00	0.27	28.10	0.00	0.12
	4	28.00	0.00	0.26	28.00	0.00	0.12
	5	9.70	0.00	2.58	9.70	0.00	3.69
	6	11.00	0.00	2.70	11.00	0.00	2.41
	7	16.00	0.00	4.76	16.00	0.00	6.97
	8	15.10	0.00	2.74	15.10	0.00	5.48
HESKIEA	1	102.30	0.00	0.37	102.30	0.00	0.19
	2	122.60	0.00	0.34	122.60	0.00	0.16
	3	172.50	0.00	0.41	172.50	0.00	0.21
	4	171.20	0.00	0.39	171.20	0.00	0.23
	5	34.90	0.00	7.72	34.90	0.00	7.68
	6	42.60	0.00	4.51	42.60	0.00	6.73
	7	75.20	0.00	4.69	75.20	0.00	5.62
	8	67.20	0.00	5.95	67.20	0.00	8.44
TONGE	1	98.10	50.37	352.14	90.90	46.44	252.68
	2	112.20	53.25	339.72	106.70	0.00	129.63
	3	171.60	62.24	360.00	160.20	59.55	289.13
	4	171.60	57.58	360.00	164.40	55.72	224.54
	5	59.60	85.47	360.00	37.10	76.66	360.00
	6	67.40	77.98	360.00	40.80	63.62	352.19
	7	114.80	80.39	360.00	72.50	68.95	325.16
	8	108.50	78.72	360.00	70.10	67.06	360.00
WEE-MAG	1	34.10	84.31	360.00	30.00	82.17	360.00
	2	39.20	81.95	360.00	35.10	79.84	360.00
	3	56.00	70.83	360.00	53.70	69.58	360.00
	4	55.10	75.24	360.00	51.50	73.51	360.00
	5	21.00	90.32	360.00	13.30	84.72	360.00
	6	20.20	90.00	360.00	15.30	86.80	360.00
	7	28.90	83.02	360.00	23.60	79.21	360.00
	8	28.00	81.39	360.00	22.10	76.42	360.00
MEAN		66.70	37.60	281.56	60.48	33.45	163.17

CONCLUSION

Assembly line worker assignment and balancing problem is a decision making problem that choosing the workers for assembly lines and assigns the tasks to workers. This problem is different from the well-known simple assembly line balancing problem from the view point of task execution times of nonhomogeneous

workers. In this paper, we introduced a new mathematical formulation for ALWABP with an objective of cycle time minimization. The best result was reached without exceeding the time given in Roszieg and Heskia test instances. Also, because of the precedence diagram of test instances, many different binary values were observed. It was found that precedence diagram and complexity of the tests instances play a

critical role on the performance of the mathematical model. Experimental results showed that our proposed mathematical model outperforms existing model in the literature.

Possible future research directions; proposed problem could be extended with line configurations (stochastic task time, U-shaped, etc).

REFERENCES

- Akyol SD, Baykasoğlu A, 2019. ErgoALWABP: a multiple-rule based constructive randomized search algorithm for solving assembly line worker assignment and balancing problem under ergonomic risk factors. *Journal of Intelligence Manufacturing*. 30: 291–302.
- Battaia O, Dolgui A, 2013. A taxonomy of line balancing problems and their solution approaches. *International Journal of Production Economics*. 142: 259–277.
- Becker C, Scholl A, 2006. A survey on problems and methods in generalized assembly line balancing. *European Journal of Operations Research*. 168: 694–715.
- Blum C, Miralles C, 2011. On solving the assembly line worker assignment and balancing problem via beam search. *Computers and Operations Research*. 38(1): 328–39.
- Chaves AA, Miralles C, Lorena LAN, 2007. Clustering search approach for the assembly line worker assignment and balancing problem. 37th international conference on computers and industrial engineering, 20-23 October 2007, Alexandria, Egypt.
- Chaves AA, Lorena LAN, Miralles C, 2009. Hybrid metaheuristic for the assembly line worker assignment and balancing problem. *Lecture Notes in Computer Science*. 5818: 1–14.
- Miralles C, Garcia-Sabater JP, Andres C, Cardos M, 2007. Advantages of assembly lines in sheltered work centers for disabled A case study. *International Journal of Production Economics*. 110(1): 187–197.
- Miralles C, Garcia-Sabater JP, Andres C, Cardos M, 2008. Branch and bound procedures for solving the assembly line worker assignment and balancing problem: Application to sheltered work centers for disabled. *Discrete Applied Mathematics*. 156(3): 352–367.
- Moreira MCO, Costa AM, 2009. A minimalist yet efficient tabu search for balancing assembly lines with disabled workers. *Anaisdo XLI Simposio Brasileiro de Pesquisa Operacional*, 1-4 September 2009, Porto Seguro, Brazil.
- Moreira M, Ritt M, Costa A, Chaves A, 2012. Simple heuristics for the assembly line worker assignment and balancing problem. *Journal of Heuristics*. 18: 505–524.
- Mutlu O, Polat O, Supciller A, 2013. An iterative genetic algorithm for the assembly line worker assignment and balancing problem of type-II. *Computers and Operations Research*. 40: 418–426.
- Pereira J, 2018. The robust (minmax regret) assembly line worker assignment and balancing problem. *Computers and Operations Research*. 93: 27–40.
- Polat O, Kalayci CB, Mutlu Ö, Gupta SM, 2016. A two-phase variable neighbourhood search algorithm for assembly line worker assignment and balancing problem type-II: an industrial case study. *International Journal of Production Research*. 54:3, 722-741.
- Vilà M, Pereira J, 2014. A branch-and-bound algorithm for assembly line worker assignment and balancing problems. *Computers and Operations Research*. 44: 105–114.

Farklı Hızlarda Soğutulan Sıvı Cu Kümeli Yapısındaki Faz Dönüşümüne Basıncın Etkisi: Moleküler Dinamik Çalışması

Sefa KAZANÇ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, sıvı fazdaki Cu kümeli yapısının (cluster) 2×10^{13} K/s ve 2×10^{12} K/s soğutma hızları için farklı basınç değerleri altında yapısal değişimlerini belirlemek için moleküler dinamik benzetimi kullanıldı. NVT istatistiksel topluluğuna sahip moleküler dinamik hücresindeki atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için Kuantum Sutton-Chen (K-SC) potansiyel fonksiyonu kullanıldı. Sıvı fazdan soğutma işlemleri esnasında meydana gelen yapısal geçişler kohesif enerjideki (E_c) değişimler ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) kullanılarak belirlenmeye çalışıldı. Cu kümeli yapısının soğutma işlemleri esnasında sıvı-amorf fazdan, fcc (yüzey merkezli kübik yapı) birim hücreli kristal faza doğrudan geçiş yaptığı tespit edildi. Artan basınç değerlerinin faz geçiş süreleri üzerinde etkili olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Nanomalzeme, kümeli yapı, kuantum Sutton-Chen, soğutma oranı

The Effect of pressure on phase transformation in liquid Cu cluster at different cooling rates: a molecular dynamics study

ABSTRACT: In this study, structural changes in the liquid phase Cu cluster structure under different pressure values for 2×10^{13} K/s and 2×10^{12} K/s cooling rates were determined by molecular dynamic simulation method. Inter atomic interactions for the NVT statistical ensemble were calculated using the Quantum Sutton-Chen (K-SC) potential function. Structural transitions during the cooling process from liquid phase were determined by using changes in cohesive energy (E_c) and radial distribution function (RDF). The Cu cluster structure was found to transformation directly from the liquid-amorphous phase to the fcc (surface-centered cubic structure) unit cell crystalline phase during the cooling processes. Increased pressure values were found to be effective on phase transformation times.

Keywords: Nanomaterial, cluster, Quantum Sutton-Chen, Cooling rate.

¹ Sefa KAZANÇ (Orcid ID: 0000-0002-8896-8571), Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sefa KAZANÇ, e-mail: skazanc@firat.edu.tr

GİRİŞ

Kümeli yapılar (cluster) nano boyuttaki topaklardır (Böyükata ve Belchiorb, 2008). Bu yapılar, mikro ve makro yapılar arasında bir köprü görevi gördüğünden hem fizik hem de kimya alanında ilgi çeken araştırma konuları arasındadır. Araştırmacılar nano yapıları malzemelere sıradışı mekanik, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı odaklanmışlardır. Termodinamik açıdan nano yapıları malzemeler yarı kararlı malzemeler olarak görülmektedir. Bundan dolayı bu malzemelerin termal kararlılığı onların teknolojik uygulamaları açısından son derece önemlidir (Qi ve ark., 2008; Wang ve ark., 2010; Chang, 2003; Li ve ark., 2018). Nano yapıların özellikleri hacimli (bulk) maddelerden farklıdır. Kümeli yapıların termodinamik ve kinetik özellikleri sınırlı boyutlarına, yüzey etkilerine, şekillerine bağlılık göstermektedir (Li ve ark., 2018; Lin ve ark., 2005; Sonson ve ark., 2007). Ayrıca bu yapıların birim atom başına bağlanma enerjisi, erime sıcaklığı, erime entalpisi de parçacık sayısına bağlı olmakla birlikte bir veya birkaç atomun yapıya eklenmesi veya çıkarılması bu sistemlerin özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilir (Poater ve ark., 2006; Hendy ve ark., 2009). Cu, Ag, Au gibi geçiş metal kümeli yapılarının elektronik cihazlarda, elektriksel kontak malzemelerinde ve kataliz olmak üzere çok sayıda ilgi çeken uygulamaları vardır (Poater ve ark., 2006; Hendy ve ark., 2009; Valden ve ark., 1998; Joo ve ark., 2001; Binns, 2001). Kümeli yapıların termodinamik süreçlerini deneysel olarak doğrudan gözlemlemek zordur (Böyükata ve Belchiorb, 2008; Li ve ark., 2018). Bundan dolayı bilgisayar benzetim çalışmaları kümeli ve hacimli (bulk) yapılar arasındaki farklı davranışları incelemek için kilit rol oynamaktadır. Atomistik benzetim yöntemleri nano yapıların mekanizmasını anlamak için etkili bir araçtır. Son yıllarda kümeli yapılardaki faz dönüşümleri moleküler dinamik benzetim yöntemi kullanılarak incelenmektedir (Qi ve ark., 2008; Wang ve ark., 2010; Chang, 2003; Li ve ark., 2018).

İntermetalik alaşımlar, polimerler, nano malzemelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini incelemek için Moleküler Dinamik (MD) yöntemi en çok kullanılan güçlü benzetim teknikleri arasındadır (Cagin ve ark., 1999; Zhang ve Chen, 2012; Tolpin ve ark., 2012; Louail ve ark., 2005). Klasik MD benzetim tekniği N atom içeren bir sistemin, Lagrange veya Hamiltonyen fonksiyonundan elde edilen hareket denklemlerinin uygun bir sayısal algoritma kullanılarak çözülmesi temeline dayanmaktadır (Marque's ve ark., 2005; Shao ve ark., 1996). Potansiyel fonksiyonunun belirlenmesi, modelleme çalışmalarından elde edilen sonuçların deneysel verilerle tutarlılığı açısından son derece önemlidir. Literatürde farklı sistemlerin modellenmesinde kullanılan birçok potansiyel enerji fonksiyonu mevcuttur (Cagin ve ark., 1999; Zhang ve Chen, 2012; Tolpin ve ark., 2012; Louail ve ark., 2005). Çok cisim etkileşimleri temeli üzerine kurulan Gömülmüş Atom Metodu (GAM) (Daw ve Hatcher, 1985) tek atomlu ve alaşım sistemlerin modellenmesinde en çok kullanılan potansiyel enerji fonksiyonudur. Bu potansiyel fonksiyonunun farklı geçiş metalleri ve onların alaşım sistemlerini modellenmesi amacıyla Voter-Chen (Voter ve Chen, 1987), Finnis-Sinclair (Finnis ve Sinclair, 1984) and Sutton-Chen (SC) (Sutton ve Chen, 1990) tarafından farklı türleri geliştirilmiştir (Grujicic ve Dang, 1995; Gui ve ark., 1994). Bununla birlikte düşük parçacık sayısı ve yüksek hızlı bilgisayarların kullanımını gerektiren ilk prensip metotları da (first-principles) etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Caprion ve Schober, 2003).

Bu çalışmada, atomlar arasındaki etkileşimleri modellemek için K-SC potansiyel fonksiyonu kullanıldı. 500 parçacıklı sıvı fazdaki Cu kümeli yapısı iki farklı soğutma hızı ve üç farklı basınç değeri altında soğutulmuş yapısal değişimler belirlenmeye çalışıldı. Yapısal dönüşümlerin belirlenmesinde birim atom başına bağlanma enerjisi (E_c) ve RDF eğrileri kullanıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hem şekil hem de hacim değişimine izin verilen MD hücresinin Lagrange fonksiyonu

$$L_{PR}(\mathbf{r}^N, \dot{\mathbf{r}}^N, \mathbf{h}, \dot{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P_{dış} V \quad (1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada m_i , i parçacığının kütlelerini, s_i , i atomunun koordinatını, \mathbf{h} MD hücre eksenlerini, \mathbf{G} , $\mathbf{h}^t \mathbf{h}$ değerine sahip metrik tensörü, M , MD hücresinin kütlelerini temsil eden keyfi bir sabiti, $P_{dış}$ dış basınç değerini ve V hesaplama hücresinin hacmini ifade etmektedir. Sistemin hareket denklemleri (1) eşitliğinden aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (2)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1} (\mathbf{\Pi} - \mathbf{I} P_{ext}) \sigma \quad (3)$$

burada $\sigma = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}, \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \mathbf{a} \times \mathbf{b}) = V (\mathbf{h}^t)^{-1}$ ve $\mathbf{\Pi}$, aşağıda verilen mikroskobik zor tensörünü ifade etmektedir.

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] \quad (4)$$

Bu çalışmada 500 Cu atomu fcc örgü noktalarına yerleştirilerek MD hücresi kuruldu. Hesaplamalarda hacmin ve sıcaklığın sabit tutulduğu NVT istatistiksel topluluğu kullanıldı. Parçacıkların ilk hızları Maxwell-Boltzman hız dağılımına uyacak şekilde rasgele belirlendi. Parçacık hızları her iki adımda bir yeniden hesaplanarak sistemin sıcaklığı kontrol altında tutuldu. MD hesaplama hücresi için periyodik sınır şartları her üç eksen yönü içinde uygulanmadı. Sistemin hareket denklemlerinin sayısal çözümü Gear'ın 5. dereceden öngörücü-düzeltici algoritması kullanılarak yapıldı. Potansiyel etkileşmesinin kesilim mesafesi olan cut-off değeri $2a_{Cu}$ olarak alındı. MD hesaplamalarında zaman adımı 9,702 fs olarak belirlendi. Bütün çalışmada 5×10^4 MD adımı sıvı

Parrinello ve Rahman tarafından (Parrinello ve Rahman, 1980; Parrinello ve Rahman, 1981);

fazda dengeye getirilmiş Cu kümeli yapısı kullanıldı.

Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Gömülmüş Atom Metodunda (GAM) N atomdan meydana gelmiş bir sisteminin toplam enerjisi (Voter ve Chen, 1987; Finnis ve Sinclair, 1984; Sutton ve Chen, 1990);

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}}^N \phi(r_{ij}) + \sum_i^N F(\bar{\rho}_i) \quad (5)$$

şeklinde verilmektedir. Denklem (1) de ilk terim itici etkileşmeleri içeren iki atom arasındaki ikili etkileşme fonksiyonu, ikinci terim ise çekici etkileşmeleri içeren ve çok cisim etkileşmelerini ifade eden gömme enerjisi fonksiyonudur. Sutton ve Chen tarafından önerilen Sutton-Chen GAM da gömme enerji fonksiyonu, ikili etkileşme potansiyeli ve bir i atomunun bulunduğu noktadaki elektronik yük yoğunluğu ifadesi sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$F_i(\bar{\rho}_i) = -Dc\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (6)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^n \quad (7)$$

$$\rho_i(r_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^m \quad (8)$$

Burada D enerji boyutunda bir parametre, a örgü sabiti, c boyutsuz bir sayı, n ve m tamsayılarıdır. K-SC potansiyeli SC potansiyeli ile aynı matematiksel ifadeye sahip olmasına karşılık ilk prensip özelliklerine fit edilerek elde edilen potansiyel parametrelerini içerir. Cu elementi için K-SC potansiyel parametreleri Tablo 1 de verilmiştir (Kart ve ark., 2008).

Radyal dağılım fonksiyonları (RDF) aynı veya farklı tür atomlar arasındaki korelasyonun incelenmesinde güvenilir bir analiz tekniğidir. Bir i atomundan r kadar uzakta Δr küre kabuğu içinde bulunan atomlar sayısı $n(r)$ olmak üzere $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu;

$$g(r) = \left\langle \frac{V \sum_i n_i(r)}{N^2 4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (9)$$

ifadesiyle verilir (Rigby ve ark., 1986). Bu denklemden V hacmi, N parçacık sayısını göstermektedir.

Tablo 1. Cu K-SC potansiyel parametreleri (Kart ve ark., 2008).

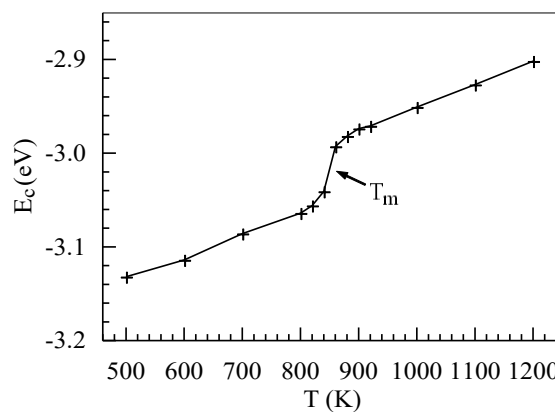
Element	n	m	D (eV)	c	a (Å)
Cu	10	5	$5,7921 \times 10^{-3}$	84,843	3,6030

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı hızlarda soğutma işlemlerini gerçekleştirmek için 5×10^4 MD adımı sıvı fazda dengeletilmiş Cu kümeli model sisteme 2×10^{13} K/s ve 2×10^{12} K/s değerindeki soğutma hızları 0 GPa, 1 GPa ve 5 GPa basınç altında uygulandı.

Erime sıcaklığını belirlemek amacıyla sistemin sıcaklığı 500 K den 1200 K e 100 K aralıklarla arttırıldı. 800 K dan 920 K e sistemin sıcaklığı 20 K aralıklarla arttırıldı. Birim atom başına bağlanma enerjisi olan kohesif enerjinin (E_c) sıcaklıkla değişimi Şekil 1 görülmektedir. E_c -T grafiğinde enerjide görülen süreksizlik erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Buna göre Cu

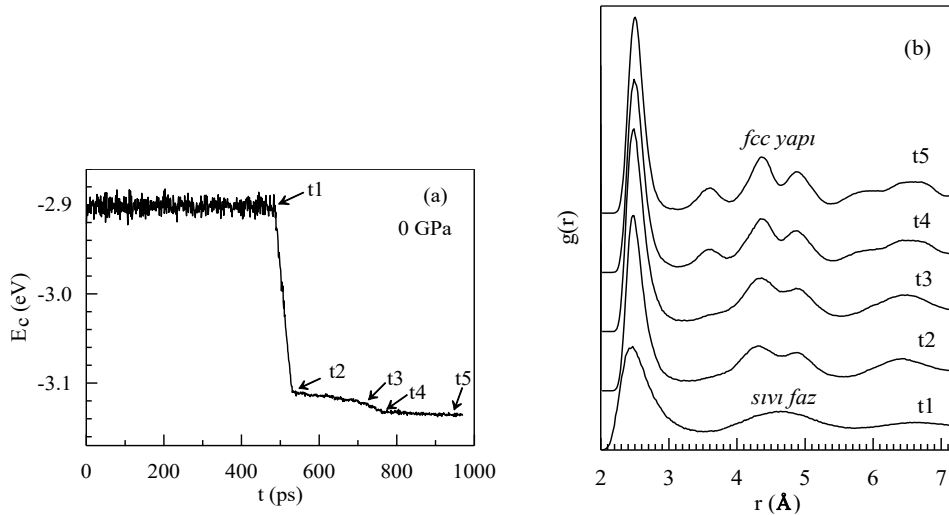
kümeli yapısının erime sıcaklığı 850 ± 10 K olarak belirlenmiştir. Hacimli Cu yapısının K-SC ile belirlenen erime sıcaklığı 1370 ± 10 K olarak tespit edilmiştir (Kart ve ark., 2008). Metalik, organik ve yarıiletken de dahil olmak üzere tüm düşük boyutlu kristallerin erime sıcaklıklarının boyuta bağlı olduğu bilinmektedir (Li ve ark., 2018). Sıfır boyutlu malzeme olan nano boyuttaki kümeli yapılar içinde bu durum geçerlidir. Hacimli malzemelere göre kümeli yapılar geniş bir yüzey alanı hacim oranına sahiptir ve kümeli yapıların birçok özelliği atom sayısına son derece bağımlıdır (Hendy ve ark., 2009). Bundan dolayı kümeli yapıların hacimli yapılara göre erime sıcaklıkları düşük değerlerde belirlenmektedir (Qi ve ark., 2008).



Şekil 1. 0 GPa basınç için birim atom başına bağlanma enerjisinin (E_c) sıcaklığa karşı değişimi.

Cu kümeli yapısının 0 GPa basınç altında 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulması sonucu enerjinin zamanla değişimi ve enerji değişim eğrisi üzerinde belirli noktalar için elde edilen

RDF eğrileri Şekil 2(a-b) de görülmektedir. Şekil 2 (a) da verilen enerji değişimi 5 evreden oluşmaktadır. Birinci evrede ($t_1 < 485$ ps) model kümeli yapı sıvı fazdadır.



Şekil 2. 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{13} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

t_1 noktasındaki bu durum Şekil 2 (b) de açıkça görülmektedir. Bu eğri uzun mesafeli düzenin olmadığı sıvı yapının bir karakteridir. $485 \text{ ps} < t < 530 \text{ ps}$ zaman aralığında kümeli yapı 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile 1200 K den 300 K e soğutulmuştur. Soğutma hızı oldukça yüksek olduğundan atomlar düşük enerjili konumlarına yerleşecek yeterli zamana sahip değillerdir. Bundan dolayı t_2 noktası için elde edilen RDF eğrisinden yapının amorf fazda olduğu söylenebilir. Ayrıca RDF eğrisindeki ikinci pikte görülen bu yarılma sıvı fazdan amorf faza geçişin bir göstergesidir (Mogck ve ark., 2004). $530 \text{ ps} < t < 720 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen üçüncü evrede sıcaklık 300 K de sabit tutulmuş ve yapının t_2 zamanındaki ile hemen hemen aynı olduğu Şekil 2(b) de t_3 e karşılık gelen RDF eğrisinde görülmektedir. Bununla birlikte ilk ve ikinci pik arasında hafif bir yükselme dikkati çekmektedir. Sıvı faz içerisinde düzenli atomik grupların oluşmaya başlaması bir başka değişle fcc birim hücreli kristal yapının çekirdeklenmeye başlamasından dolayı RDF eğrisinde bu yükseltinin meydana geldiği söylenebilir. $720 \text{ ps} < t < 770 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen dördüncü evrede ikinci pikteki çökmenin arttığı ve iki pik arasındaki yükseltinin daha belirgin hale geldiği elde edilen RDF eğrisinde (t_4) açık bir şekilde görülmektedir. Bu pikler fcc yapının bir göstergesidir. Diğer bir değişle Cu kümeli

model yapı amorf fazdan fcc yapıli kristal faza geçiş yaptığı söylenebilir. Son evrede enerjinin daha da azalarak hemen hemen sabit bir değerde kaldığı, sistemin düzen derecesinin arttığı, RDF pik şiddetlerinin yükseldiği (t_5) ve model kümeli sistemin fcc birim hücreli kristal fazda kararlı hale geldiği görülmektedir.

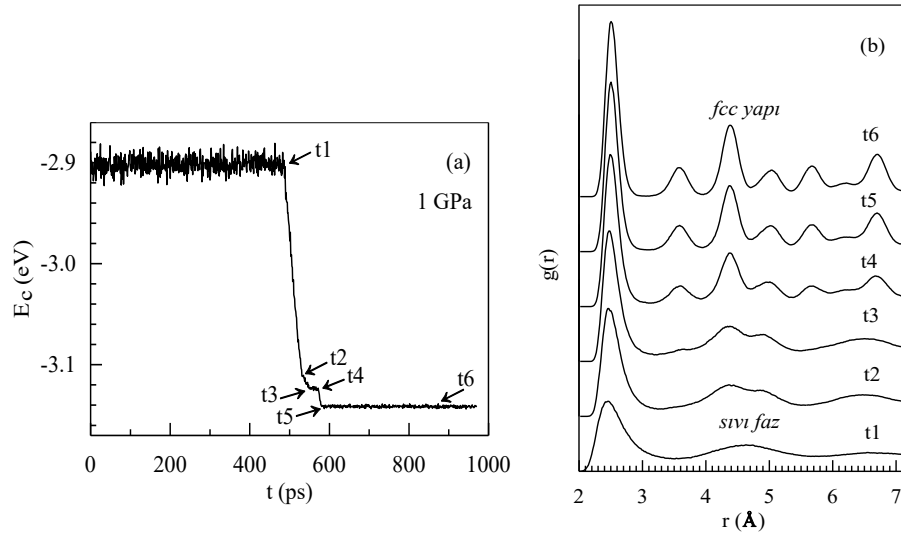
Cu kümeli yapısının 1 GPa basınç altında 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulması sonucu elde edilen enerjinin zamanla değişimi ve belirli zaman aralıklarında elde edilen RDF eğrileri Şekil 3 (a-b) de görülmektedir. Şekil 2 ile karşılaştırıldığında Cu kümeli sistemi üzerine uygulanan basıncın yapısal dönüşüm süreleri üzerindeki etkileri açıkça görülmektedir. Enerjinin zamana karşı değişimi altı evreden oluşmaktadır. İlk evrede ($t_1 < 485 \text{ ps}$) 1200 K de 485 ps bekletilen yapının sıvı fazda olduğu RDF eğrisinden (t_1) görülmektedir. $485 \text{ ps} < t < 530 \text{ ps}$ zaman aralığı olan ikinci evrede kümeli yapı 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulmaktadır. Şekil 3(b) de t_2 süresi sonunda elde edilen RDF eğrisinden görüldüğü gibi model sistem amorf yapıdadır.

Üçüncü evre olan $530 \text{ ps} < t < 545 \text{ ps}$ zaman aralığında amorf yapı korunmakla birlikte birinci pikten sonra RDF eğrisinde (t_3) bir yükselti görülmektedir. Bu yükseltinin, daha öncede ifade edildiği gibi sıvı faz içerisinde düzenli atomik grupların oluşmaya başlamasından dolayı

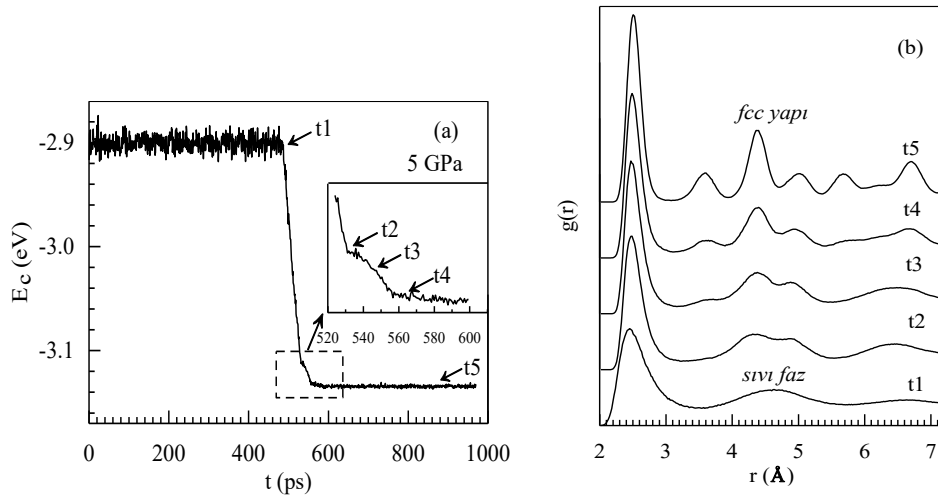
meydana geldiği söylenebilir. $545 \text{ ps} < t < 570 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen dördüncü evrede oluşan RDF eğrisindeki yükseltinin daha belirgin olmaya başladığı görülmektedir. Buradan sonuçla amorf yapıda çekirdeklerin büyüyerek fcc birim hücreli kristal yapının oluşmaya başladığı söylenebilir. $570 \text{ ps} < t < 582$ zaman aralığı enerjinin bir miktar daha azalarak (t5) sistemin

kararlı kristal faza geçiş yaptığı ve son evrede de (t6) sistemin kristal fazda kararlı kaldığı Şekil 3 (b) deki RDF eğrilerinden (t5-t6) görülmektedir.

$2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızına karşılık Cu kümeli yapısına uygulanan 5 GPa basınç değeri için elde edilen enerjinin zamanla değişimi ve belirli zaman aralıklarındaki RDF eğrileri Şekil 4 (a-b) de verilmiştir.



Şekil 3. 1 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının $2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.



Şekil 4. 5 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının $2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

Yukarıda Cu kümeli yapısı için 0 GPa ve 1 GPa basınç değerleri için yapılan açıklamaların benzeri 5 GPa içinde söylenebilir.

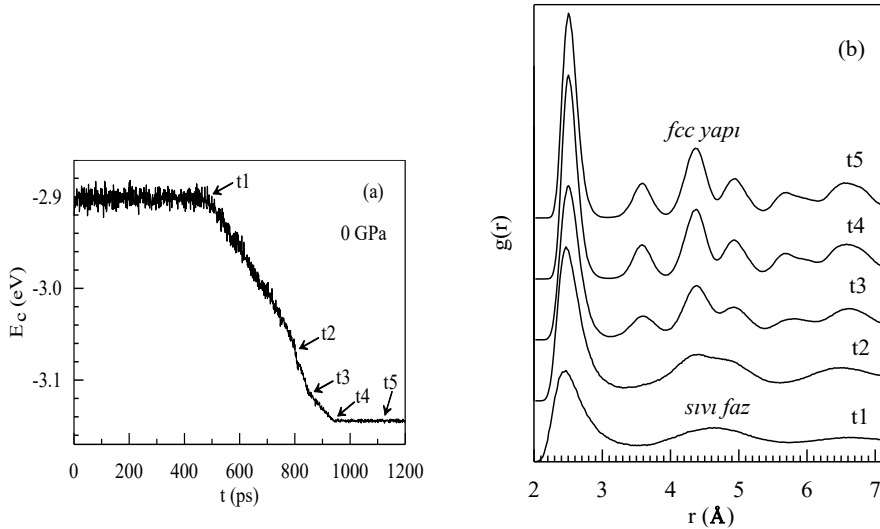
Bu soğutma hızı için sisteme uygulanan basınç değerindeki artışın sıvı-amorf-kristal faz geçiş sürelerini azalttığı açıkça görülmektedir. Sıvı Cu kümeli model sisteminin içerisinde

düzenli fcc birim hücreli yapıların kristal yapıyı oluşturması 0 GPa basınç değerinde 770 ps, 1 GPa için 582 ps ve 5 GPa için ise 565 ps değerinde meydana gelmektedir.

$2 \times 10^{12} \text{ K/s}$ soğutma hızı için 0 GPa basınç değerinde enerjinin zamanla değişimi ve belirli zamanlarda belirlenen RDF eğrileri Şekil 5 te

verilmiştir. Şekil 5 (a) da görüldüğü gibi Cu kümeli model sistemi için enerji değişimi beş evreden meydana gelmektedir. $t_1 < 485$ ps olan birinci evrede yapının sıvı fazda olduğu Şekil 5 (b) de verilen RDF eğrisinden (t_1) görülmektedir. 1200 K den başlayıp 300 K de son bulan soğutma işleminin bitiş zamanı 945 ps dir. $485 \text{ ps} < t < 945 \text{ ps}$ zaman aralığında gerçekleşen soğutma süreci boyunca azalan enerji değerinde ilk değişimin ikinci evre olan $t_2 = 800$ ps de meydana geldiği açıkça görülmektedir. Yapının amorf faza geçiş yaptığı RDF eğrisinde (t_2) ikinci pikte meydana gelen yarılmadan söylenebilir. 850 ps ye karşılık

gelen üçüncü evrede RDF eğrisinde (t_3) açıkça görülen ilk pikten sonraki yükselme amorf yapının içinde fcc birim hücreli kristal çekirdeklerinin oluşumuna karşılık gelmektedir. Soğutma sürecinin tamamlandığı dördüncü evre olan 945 ps de yapının kristal fazda olduğu ve bu sıcaklıkta bekleme süresinin artmasıyla (t_5) düzen derecesinin artarak yapının kristal fazda kararlı kaldığı RDF eğrisinden (t_4 ve t_5) görülmektedir. Ayrıca kararlı yapıda elde edilen Cu kümeli model sisteminin atomik yapısı Şekil 6 da verilmiştir.

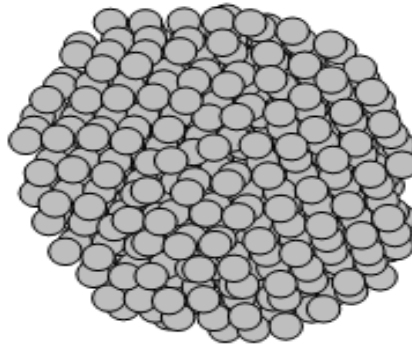


Şekil 5. 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

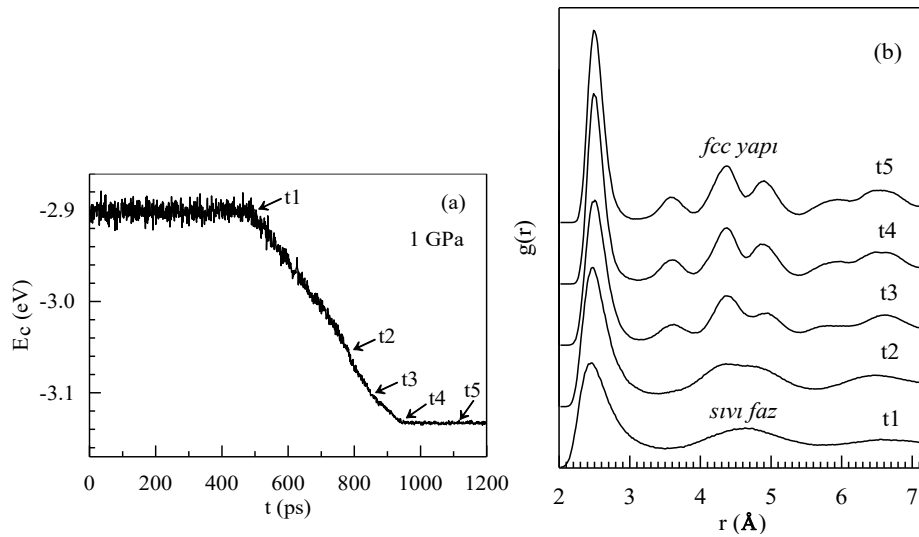
2×10^{12} K/s soğutma hızında 1 GPa ve 5 GPa basınç değerleri için enerjinin zamanla değişimi ve belirli zamanlarda belirlenen RDF eğrileri Şekil 7 ve Şekil 8 de verilmiştir. Yukarıda Cu kümeli yapısı için 0 GPa basınç ve 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapılan açıklamaların benzeri model sistem üzerine uygulanan 1 GPa ve 5 GPa basınç değerleri içinde söylenebilir. Uygulanan basınç değerindeki artışın model sistemde

gerçekleşen amorf-kristal yapı geçiş süreleri üzerindeki değişimi açıkça görülmektedir.

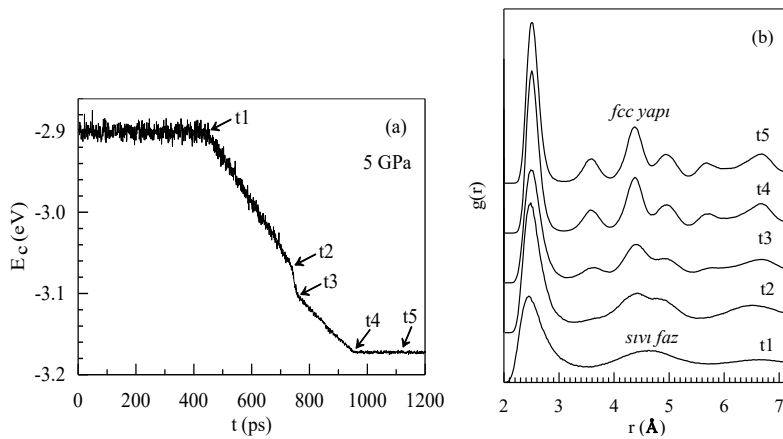
0 GPa basınç değeri için yapıda amorf fazın gözlenmesi 800 ps zaman değerine karşılık gelirken 1 GPa için bu süre 780 ps ve 5 GPa için ise 730 ps olarak belirlenmiştir. Amorf yapı içerisinde düzenli fcc birim hücrelerinin oluşmaya başladığı çekirdeklenme zamanı 0 GPa için 850 ps iken 1 GPa için 800K ve 5 GPa için 750 ps olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 2×10^{12} K/s soğutma hızı için 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının atomik görünümü.



Şekil 7. 1 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.



Şekil 8. 5 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

SONUÇ

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz. Hem 2×10^{13} K/s hem de 2×10^{12} K/s soğutma hızları için model sistem üzerine uygulanan basınç değerinin artırılması sisteminin yoğunluğunu artırarak atomlararası uzaklığın azalmasına neden olmuştur ve ayrıca sıvı faz içinde yapının düzen derecesini arttırmıştır. Bundan dolayı kristal fazın çekirdeklenmesi ve büyümesinde dış basıncın oldukça etkili bir faktör olduğu söylenebilir (Kazanc, 2006). Sisteme uygulanan basınç değerindeki artış sıvı-amorf-kristal faz geçiş sürelerini azaltmıştır.

Sıvı Cu kümeli yapısına uygulanan soğutma hızlarının soğutma işleminin bittiği andaki yapı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Buna göre 2×10^{13} K/s soğutma hızında 0 GPa basınç değeri için soğutma işleminin tamamlandığı 530 ps de yapı amorf fazda iken 2×10^{12} K/s soğutma hızı için aynı basınç değerinde soğutma işleminin tamamlandığı 945 ps de yapı kristal fazdadır. Diğer basınç değerleri içinde soğutma işleminin tamamlandığı zaman değerlerinde aynı yapıların elde edildiği belirlenmiştir. Soğutma işlemi tamamlandıktan sonra sistemin 300 K sıcaklıkta bekletilmesi sonucu uygulanan tüm basınç ve soğutma hızları için son yapının kararlı fcc birim hücreli kristal yapı olduğu belirlenmiştir.

Cu kristal kümeli yapılarını elde etmek için düşük soğutma hızlarına gerek olmadığı, soğutma işlemi sonucu sistemin oda sıcaklığında bekletilmesinin kristal yapıyı elde etmek için yeterli olduğu söylenebilir. Yüzey-hacim oranı, düşük atom sayılı kümeli yapılar için oldukça yüksektir. Yüzey atomları kümeli yapıları kararsız yapan çok yüksek serbest enerjiye sahiptir. Kararsız olan kümeli yapılar kararlı hale gelmek isteyecektir. Kümeli yapıların yüksek yüzey enerjisi, amorf-fcc dönüşümünün enerji engelini aşacak değerdedir. Bundan dolayı oda sıcaklığında amorf-fcc dönüşümü doğal olarak meydana gelmektedir (Qi ve ark., 2008; HENDY ve ark., 2009).

KAYNAKLAR

- Binns C, 2001. Nanoclusters deposited on surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 44: 1-49.
- Böyükata M, Belchiorb JC, 2008. Structural and Energetic Analysis of Copper Clusters: MD Study of Cu_n ($n = 2 - 45$). *J. Braz. Chem. Soc.*, 19(5): 884-893.
- Cagin T, Dereli G, Uludogan M, Tomak M, 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. *Phys. Rev. B*, 59(4): 3468-3472.
- Caprion D, Schober HR, 2003. Computer Simulation of Liquid and Amorphous Selenium. *J. of Non-Crys. Solids*, 326: 369-373.
- Chang WJ, 2003. Molecular-dynamics study of mechanical properties of nanoscale copper with vacancies under static and cyclic loading. *Microelectronic Engineering*, 65: 239-246.
- Daw MS, Hatcher RD, 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. *Solid State Comm.*, 56: 697-699.
- Finnis MW, Sinclair JE, 1984. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine*, 50: 45-55.
- Grujicic M, Dang P, 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. *Materials Science and Engineering A*, 201: 194-204.
- Gui J, Cui Y, Xu S, Wang Q, Ye Y, Xiang M, Wang R, 1994. Embedded-atom method study of the effect of order degree on the lattice parameters of Cu based shape-memory alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*, 6: 4601-4614.
- Hendy SC, Schebarchov D, Awasthi A, 2009. Molecular dynamics simulations of nanoparticles. *Int. J. Nanotechnol.*, 6(3): 274-287.
- Jaque P, Toro-Labbe' A, 2002. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J. Chem. Phys.*, 117: 3208-3218.
- Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R, 2001. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature (London)*, 412: 169-172.

- Kart SÖ, Erbay A, Kılıç H, Çagın T, Tomak M, 2008. Molecular dynamics study of Cu-Pd order alloys. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 31(1): 41-45.
- Kazanc S, 2006. Molecular dynamics study of pressure effect on glass formation and the crystallization in liquid CuNi alloy, *Computational Materials Science* 38; 405-409.
- Li TT, He C, Zhang WX, Cheng M, 2018. Structural and melting properties of Cu-Ni clusters: A simulation study. *Journal of Alloys and Compounds*, 752: 76-84.
- Lin JS, Ju SP, Lee WJ, 2005. Mechanical behavior of gold nanowires with a multishell helical structure. *Physical Review B*, 72: 085448.
- Louail L, Maouche D, Roumili A, Hachemi A, 2005. Pressure effect on elastic constants of some transition metals. *Mat. Chem. Phys.*, 91: 17-20.
- Marque's LA, Pelaz L, Aboy M, Lopez P, Barbolla J, 2005. Atomistic modelling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. *Comput. Mat. Sci.*, 33: 92-105.
- Mogck S, Kooi BJ, De Hosson JTM, 2004. Influence of metal-oxide interfaces on L1₂ ordering in Cu₃Pd. *Acta Materialia*, 52: 4651-4658.
- Parrinello M, Rahman A, 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.*, 45: 1196-1201.
- Parrinello M, Rahman A, 1981. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52: 7182-7190.
- Poater A, Duran M, Jaque P, Labbe' AT, Sola` M, 2006. Molecular structure and bonding of copper cluster monocarbonyls Cu_nCO (n = 1-9). *J. Phys. Chem. B*, 110: 6526-6536.
- Rigby M, Smith EB, Wakeham WA, Maitland GC, 1986. *The forces between molecular*. Clarendon Press, 144, New York.
- Shao Y, Clapp PC, Rifkin JA, 1996. Molecular dynamics simulation of martensitic transformations in NiAl. *Metall. Mater. Trans. A*, 27A: 1477-1489.
- Sondon T, Saul A, Guevara J, 2007. Magnetic properties of Co-Rh and Ni-Rh nanowires. *Phys. B*, 298: 352-355.
- Sutton AP, Chen J, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *J. Philosophical Magazine Letter*, 61: 139-146.
- Tolpin KA, Bachurin VI, Yurasova VE, 2012. Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 273: 76-79.
- Qi WH, Huang BY, Wang MP, Liu FX, Yin ZM, 2008. Freezing of silver cluster and nanowire: A comparison study by molecular dynamics simulation. *Computational Material Science*, 42: 517-524.
- Wang L, Peng C, Gong J, 2010. Multishell structure formation in Ni nanowire under uniaxial strain along <001> crystallographic: A molecular dynamics simulation. *Physica B*, 405: 1721-1724.
- Valden M, Lai X, Goodman DW, 1998. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281: 1647-1650.
- Voter AF, Chen SP, 1987. Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al, and Ni₃Al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 82: 175.
- Zhang XJ, Chen CL, 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. *J. Low Temp. Phys.*, 169: 40-50.

⁵²Cr'un Nükleer Yapı Özelliklerinin Fenomonolojik İncelenmesi

Yusuf KAVUN^{1*}

ÖZET: Krom (Cr) içeren alaşımlar, yüksek korozyon ve sıcaklık hassasiyeti nedeni ile nükleer santrallerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ⁵²Cr atomu için yoğunluk bağımlı üretim reaksiyonu tesir kesiti hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar için çeşitli yarı-ampirik ⁵²Cr(n, p)⁵²V ve ampirik ⁵²Cr(n, d)⁵¹V tesir kesit formülleri kullanılmıştır. Formüllerdeki asimetri ifadelerinde bazı Skyrme Hartree-Fock parametreleri (SI, SKM, SIII ve SKM*) ile hesaplanan yoğunluk değerleri kullanılmıştır. Yoğunluk hesaplamalarında HAFOMN programı kullanılmış ve ⁵²Cr atomunun yoğunluk ve yarıçap bağımlılığı incelenmiştir. Hesaplanan sonuçlar için ortalama bir $\sigma_{\max}/2$ değeri alınmış ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. ⁵²Cr için geliştirilmiş yarı-ampirik (n,p) ve ampirik (n,d) formüllerinden hesaplanan üretim reaksiyon tesir kesitleri değerler deneysel değerlere uyumludur. Ayrıca, bazı (SI, SKM, SIII ve SKM*) Skyrme parametreleri vasıtası ile HAFOMN kodu kullanılarak Cr atomunun yarıçapı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre SKM parametresi kullanılarak hesaplanan yarıçap değerinin literatürdeki deneysel değerlere en yakın olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: (n, p), (n, d) reaksiyonu, tesir kesiti, Skyrme Hartree-Fock parametreleri

The phenomenological investigation of the nuclear structure properties of ⁵²Cr

ABSTRACT: Chromium (Cr) alloys are widely used in nuclear plants due to high corrosion and temperature sensitivity. In this study, the density dependent production reaction for the ⁵²Cr atom was calculated. Various semi-empirical ⁵²Cr (n, p) ⁵²V and empirical ⁵²Cr (n, d) ⁵¹V cross sectional formulas were used for these calculations. In the asymmetry expressions in the formulas, some Skyrme Hartree-Fock parameters (SI, SKM, SIII and SKM*) were used to calculate the density values. HAFOMN code was used and density and radius dependence of ⁵²Cr atom were investigated in the density calculations. An average $\sigma_{\max}/2$ value was obtained and then the calculated values were compared with the experimental data in the literature. The production reaction cross-sections calculated from semi-empirical (n, p) and empirical (n, d) formulations developed for ⁵²Cr are consistent with experimental values. In addition, the radius of the ⁵²Cr atom was calculated using the HAFOMN code through some (SI, SKM, SIII and SKM*) Skyrme parameters. According to the results, the radii value calculated using the SKM parameter was the closest to the experimental values in the literature.

Keywords: (n, p) and (n, d) reaction, cross-section, Skyrme Hartree-Fock parameters

¹ Yusuf KAVUN (Orcid ID: 0000-0001-9635-4388), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yusuf KAVUN, e-mail: yusufkavun@gmail.com

GİRİŞ

Nükleer teknoloji, atom çekirdeğinden elde edilen enerjinin tıp, endüstri, tarım, hayvancılık, arkeometri ve uzay teknolojisi gibi alanlarda giderek artan bir şekilde kullanılması ile her geçen gün gelişmektedir. Bu amaçla nükleer reaktörlerde meydana gelen fisyon reaksiyonları ile atom çekirdeğinden enerji elde edilmektedir. Bu işlemler sırasında açığa çıkan enerjinin reaktör türüne göre farklı olması sebebi ile kullanılan reaktör malzemesinin farklı ısı ve sıcaklığa dayanıklı olması gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli Krom (Cr) alaşımları içeren malzemeler nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır (Victoria ve ark.2001). Özellikle gaz soğutmalı reaktör kalbinde yakıt demetleri, Cr alaşımları içeren çubuklar ile birbirlerine tutturulmaktadır. Bu kompleks alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda iyi korozyon ve oksidasyon direncine, üstün sürtünme ve kopma dayanımına sahiptirler (Ubeyli, 2007). Yine nükleer reaktörlerde radyasyon sızıntısının önlenmesi amacı ile Cr izotopları radyasyon zırh malzemesi olarak ta kullanılmaktadır (Stamm, 2000). Reaktör materyali nükleer reaksiyonlar sırasında yüksek enerjili nötron bombardımanına maruz kalmaktadır. Bu nedenle reaktör malzemesinin bu etkileşimlere dayanıklı olması gerekmektedir (Yiğit, 2008).

Nükleer reaktörlerde sıcaklığa ve korozyona dayanıklılık özelliklerinden dolayı kullanılan yapısal malzemelerin tesir kesitlerinin de bilinmesi önemlidir. Çünkü tesir kesiti kavramı, gelen parçacığın hedef çekirdek ile etkileşebilme ihtimalini ifade etmekte olup tepkimenin türüne ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır (Yiğit, 2008; Şekerci ve ark., 2016). Böylece üretilecek olan malzemenin özellikleri bilindikçe üretilecek malzemenin daha dayanıklı ve uzun ömürlü olması sağlanabilecektir (Yildiz, E., 2017).

Tesir kesiti deneylerinde nötronlar, Coluomb engelini aşmaları ve elektronlarla neredeyse hiç etkileşmemeleri gibi sebeplerden

dolayı tercih edilmektedir. Ancak nötronların enerjisi ve hedef çekirdeğin kütle numarası, nötron reaksiyonlarının başlayabilmesinde büyük ölçüde önemlidir. Nötron enerjisinin 0,1–10 MeV olduğu aralıkta esnek saçılma, 10 MeV'den büyük olma durumunda ise esnek olmayan çarpışmalar hâkimdir. Benzer olarak soğurma reaksiyonlarında da tesir kesiti hedef çekirdeğin kütle numarasına ve büyük ölçüde nötron enerjisine bağlıdır. Düşük nötron enerjilerinde çekirdeğin uyarılma enerjisi parçacık çıkması için yeterli olmadığı için çekirdek gama yayımlayarak eski haline döner. Nötron enerjisi arttıkça çekirdekte nötron, proton, alfa gibi çekirdeklerin yayımlanma olasılığı artar. Meydana gelebilecek tüm bu reaksiyonların tanımlanması, teorik tesir kesiti hesaplamalarını deneysel tesir kesiti sonuçları ile daha uyumlu hale getirecektir (Yiğit, 2008).

Ayrıca deneysel verilerden türetilen ampirik ve yarı-ampirik formüller kullanılarak hesaplanan teorik tesir kesiti verileri sayesinde nükleer yapının anlaşılabilmesi daha mümkün hale gelmiştir (Tel ve ark., 2003, 2008; Aydın ve ark., 2008).

Hartree-Fock hesaplamaları Skyrme kuvvetlerinin tanımlanmasıyla başlamıştır ve deformasyon özellikleri, süper ağır çekirdekler, titreşimler ve ağır iyon çarpışmaları gibi çeşitli olayların hesaplanmalarına uygulanmıştır (Tel ve ark, 2008). Ayrıca bu hesaplamalar küresel çekirdeğin taban durumunun tanımlanmasında kullanılmıştır. Böylece, nükleer yapı fiziğinde çok daha fazla uygulamanın temeline hizmet etmiştir (Skyrme, 1958; Aytekin ve ark., 2010).

Bu çalışmada, 14-15 MeV enerjili nötronlarla etkileşen ⁵²Cr atomu için Tel ve arkadaşları (2003) tarafından türetilen yarı ampirik (n,p) ve ampirik (n,d) (Tel ve ark. 2008) formüllerinde dört farklı Skyrme Hartree-Fock parametresi (SI, SKM, SIII ve SKM*) kullanılarak yoğunluk bağımlı üretim reaksiyonu tesir kesiti hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil1-4'te yarıçapın fonksiyonu olarak verilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Skyrme kuvvetleri çekirdeğin taban durumlarını açıklamak için kullanılan en iyi fenomenolojik kuvvettir (Reinhard, 1995). İki cisim etkileşmesiyle üç cisim etkileşimini de içeren Skyrme etkileşmeleri:

$$\bar{V}_{\text{Skyrme}} = \sum_{i<j} \bar{V}(i, j) + \sum_{i<j<k} \bar{V}(i, j, k) \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki ilk terim iki cisim, ikinci terim ise üç cisim etkileşimini tanımlamaktadır (Skyrme, 1958). Kısa menzilli iki cisim etkileşmesi:

$$\begin{aligned} \bar{V}(i, j) = & t_0(1 + x_0 P_x) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \frac{1}{2} t_1(1 + x_1 P_x) \{ \bar{p}_{12}^2 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \bar{p}_{12}^2 \} \\ & + t_2(1 + x_2 P_x) \bar{p}_{12}^1 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \bar{p}_{12} + i t_4 \bar{p}_{12}^1 \cdot \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) (\vec{\sigma}_i + \vec{\sigma}_j) \times \bar{p}_{12} \end{aligned} \quad (2)$$

olarak verilir (Skyrme, 1958). Bu denklemde δ , delta fonksiyonu, $\bar{p}_{12} = \pm \frac{1}{2} i(\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2)$ sağa/sola doğru hareket eden dalga fonksiyonlarına etki eden görel momentum operatörü, P_x spin değiş tokuş operatörü ve σ , Pauli spin matrisleridir. İki cisim etkileşmesi yedi parametreye bağlıdır ($t_0, t_1, t_2, x_0, x_1, x_2$ ve t_4). Üç cisim etkileşmesi ise:

$$\bar{V}(i, j, k) = \frac{1}{6} t_3(1 + x_3 P_x) \rho \left(\frac{r_i + r_j}{2} \right) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (3)$$

şeklinindedir. ρ , toplam bir cisim yoğunluk operatörünün koordinat uzayında ki diagonal kısmı ve t_3 , etkileşmenin yoğunluk bağımlılığını karakterize eden bir parametreyi ifade etmektedir (Baldik, 2010).

Çok cisimli bir kuantum sisteminin taban durum enerjisi ve taban durum dalga fonksiyonunun belirlenmesi için Hartree-Fock metodu iyi bir yaklaşım (öz uyumlu) metodudur (Vautherin, 1972). Bu metotta dalga fonksiyonu Φ , N elektronun her biri için tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak tanımlanmaktadır.

$$\Phi(r_1, r_2, \dots) = \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(r_N) \quad (4)$$

Dalga fonksiyonları seti yardımıyla $\rho_a(\vec{r}) = \sum_i \psi_i(\vec{r})^+ \psi_i(\vec{r})$ kurulur ve buradan yoğunluğa bağlı bir potansiyel oluşturulur. Schrödinger denkleminin özdeğer ve öz fonksiyonların bir seti oluşturularak, Schrödinger denklemi çözüldüğünde daha gerçekçi dalga fonksiyonları bulunur.

Her Skyrme parametre seti, ^{52}Cr atomunun yoğunluk değerleri HAFOMN kodu (Aytekin ve ark., 2010) ile hesaplanmıştır. Elde edilen proton ve nötron yoğunluk değerleri Tel ve arkadaşları (2003) yarı-ampirik (n, p) formülü ve yine Tel ve arkadaşları (2008) ampirik (n, d) tesir-kesiti formüllerinde asimetri parametreleri (s) yerine yoğunluk değerlerini kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu formüller:

$$\sigma_{\text{Tel}}(n, p) = 14.56 (A^{1/3} + 1)^2 \exp[-26.58s] \quad 17 \leq A \leq 239 \quad (5)$$

$$\sigma_{\text{Tel}}(n, d) = 0.76 (A^{1/3} + 1)^2 \exp[-10.025s] \quad 3 \leq A \leq 181 \quad (6)$$

şeklinindedir. Burada s yerine: $S = (\rho_n - \rho_p) / (\rho_n + \rho_p)$ yazılabilir ve ρ_n nötron yoğunluğu, ρ_p proton yoğunluğudur.

BULGULAR ve TARTIŞMA

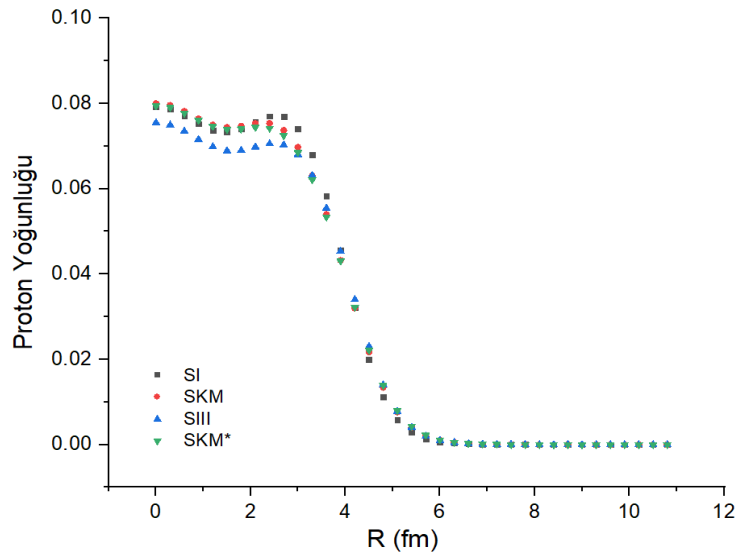
Cr katkılı alaşımlar yüksek sıcaklıklardaki korozyon hassasiyeti ve oksidasyona karşı dirençli olması gibi özelliklerinden dolayı süper alaşımlar olarak sınıflandırılabilir (Aytekin ve ark., 2008). Bu alaşımlar bu gibi özelliklerinden dolayı nükleer santrallerde kullanılmaktadır. ^{52}Cr izotopunun bazı Skyrme parametreleri kullanılarak yoğunluk bağımlı tesir kesiti hesaplamaları ve literatürdeki deneysel tesir kesiti (Osman, 1996; Grimes, 1979) sonuçları Tablo 1'de verilmektedir. Nötron ve proton yoğunluk hesaplamalarında HAFOMN kodu (Aytekin ve ark., 2010) kullanılmıştır. Ayrıca Skyrme parametreleri kullanılarak hesaplanan nötron, proton ve çekirdek yarıçapları Tablo 2'de verilmiştir. Bu hesaplamalarda çeşitli Skyrme Hartree Fock (SI, SKM, SIII ve SKM*) parametrelerinden yararlanılmıştır. Buradan elde edilen nötron-proton yoğunlukları eşitlik (5) ve (6)'da s parametrelerinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların yarıçap bağımlı fonksiyonları şekil 1-4'te görülmektedir. Şekil 1'de ^{52}Cr için Skyrme parametreleri (SI, SKM, SIII, SKM*) ile HAFOMN kodu kullanılarak hesaplanan proton yoğunlukları görülmektedir. Bu grafikte proton yoğunluğunun yaklaşık $R=3$ fm değerinden sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Şekil 2'de ise

^{52}Cr için nötron yoğunluklarının $R=3$ fm değerinden 5 fm değerine kadar gittikçe azalmaktadır.

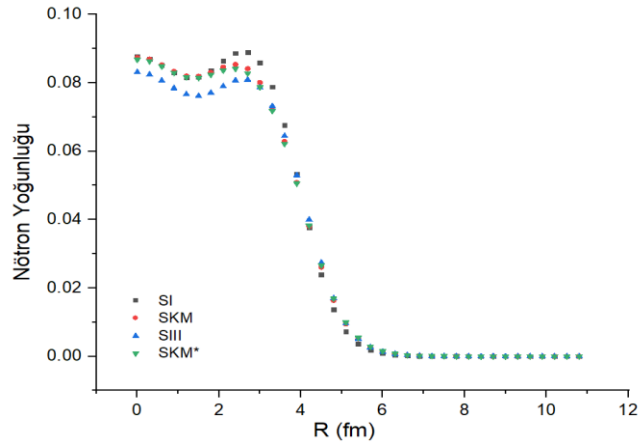
Şekil 3'te $^{52}\text{Cr}(n, p)^{52}\text{V}$ reaksiyonu için mb biriminde yoğunluk bağımlı tesir kesiti hesaplarının yarıçap bağımlı fonksiyonu görülmektedir. Burada SIII Skyrme parametresi kullanılarak yoğunluğa bağlı olarak gerçekleştirilen tesir kesiti hesaplamasının ortalama yarı yükseklik değerinin ($\sigma_{\max} / 2$) yaklaşık 3.6 fm yarıçapında olduğu görülmektedir. Şekil 4'de ise $^{52}\text{Cr}(n, d)^{51}\text{V}$ reaksiyonu için $\sigma_{\max} / 2$ yaklaşık 5 fm'dedir.

Tablo 1'de, $^{52}\text{Cr}(n, p)^{52}\text{V}$ ve $^{52}\text{Cr}(n, d)^{51}\text{V}$ reaksiyonları için Skyrme-Hartree Fock (SI, SKM, SIII ve SKM*) parametreleri ile hesaplanan yoğunluk bağımlı tesir kesiti değerleri görülmektedir. Ayrıca, ^{52}Cr için literatürde yer alan deneysel tesir kesitleri de Tablo 1'de görülmektedir.

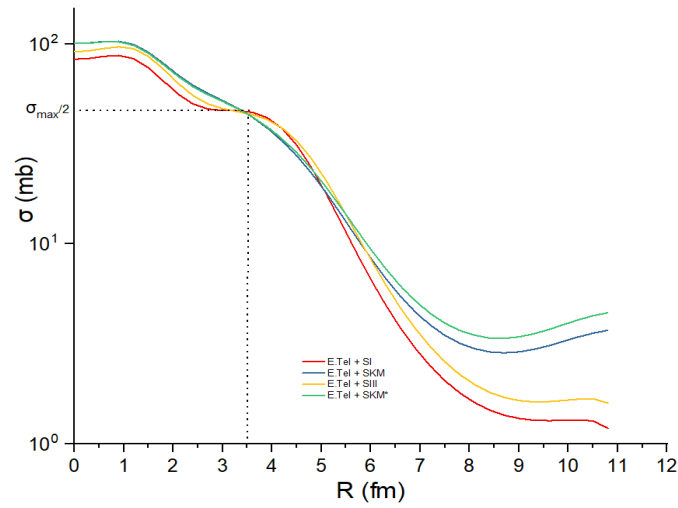
Tablo 2'de SI, SKM, SIII ve SKM* parametrelerine göre hesaplanan nötron, proton ve çekirdek yarıçapları görülmektedir. Elde edilen sonuçların, literatürde yer alan deneysel (Angeli, 2013) ^{52}Cr hesaplamaları ile karşılaştırıldığında, SKM parametresi ile hesaplanan çekirdek yarıçapının deneysel veriyle en uyumlu sonuç olduğu görülmektedir.



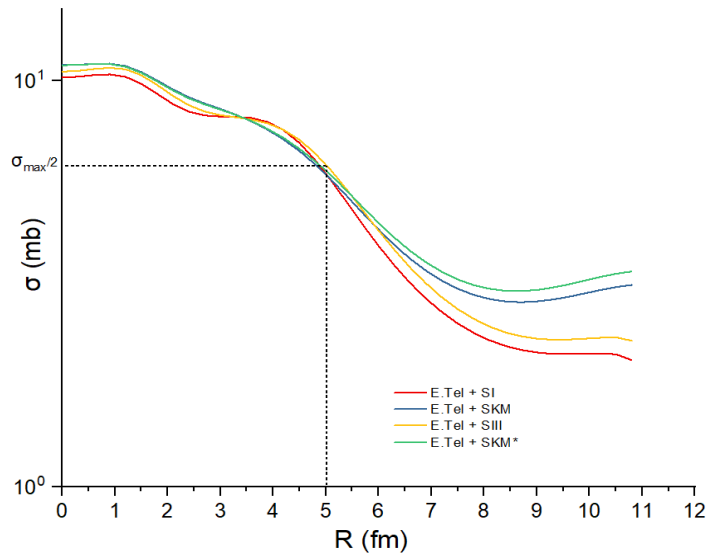
Şekil 1 ^{52}Cr için Skyrme parametreleri (SI, SKM, SIII, SKM*) ile HAFOMN kodu kullanılarak hesaplanan Proton yoğunlukları



Şekil 2 ^{52}Cr için Skyrme parametreleri (SI, SKM, SIII, SKM*) ile HAFOMN kodu kullanılarak hesaplanan Nötron yoğunlukları



Şekil 3. Tel ve ark. (2003) formülü ile bazı Skyrme Hartree-Fock parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen $^{52}\text{Cr}(n, p)^{52}\text{V}$ reaksiyon Tesir Kesiti hesaplamaları



Şekil 4 Tel ve ark. (2008) formülü ile bazı Skyrme Hartree-Fock parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen teorik $^{52}\text{Cr}(n, d)^{51}\text{V}$ reaksiyon Tesir Kesiti hesaplamaları

Tablo 1. ⁵²Cr atomunun yoğunluk bağımlı tesir kesiti hesaplamaları ve 14-15 MeV (mb biriminde) aralığında σ_{exp} değerleri

Reaction	⁵² Cr (n,p) ⁵² V	⁵² Cr (n,d) ⁵¹ V
σ_{Deney}	78±2 (Osman, 1996)	8±3 (Grimes, 1979)
σ_{Tel}	42.2 (Tel, 2003)	7.87 (Aydın, 2008)
$\sigma_{\text{max}/2}$	45.6	5.68
$\sigma_{\text{Tel+SI}}$	42.9	5.01
$\sigma_{\text{Tel+SKM}}$	52.2	5.71
$\sigma_{\text{Tel+SIII}}$	47.5	5.39
$\sigma_{\text{Tel+SKM}^*}$	51.6	5.35

Tablo 2. ⁵²Cr atomunun bazı Skyrme parametreleri kullanılarak HAFOMN kodu (Aytekin ve ark., 2010) ile hesaplanan nötron, proton ve çekirdek yarıçapları

Parametre	Rn (fm)	Rp (fm)	Rc (fm)	Exp. (fm)	$\Delta\text{totR}(\text{fm})$
SI	3.5151	3.4892	3.5787	3.6452(Angeli,2013)	0.0665
SIII	3.6312	3.6018	3.6886		0.0434
SKM	3.5913	3.5551	3.6430		0.0022
SKM*	3.6122	3.5775	3.6649		0.0197

SONUÇ

Bu çalışmada bazı Skyrme parametreleri (SI, SKM, SIII ve SKM*) kullanılarak yoğunluk bağımlı tesir kesiti hesaplamaları yeni bir yöntemle yapılmıştır. Bu hesaplamalar için E. Tel ve ark. (2003) tarafından türetilen yarı-ampirik (n, p) ile E. Tel ve ark. (2008) ampirik (n, d) tesir kesiti formülleri kullanılmış olup bu formüllerde HAFOMN kodu ile hesaplanan proton ve nötron yoğunluk değerleri asimetri parametresine (s) yerleştirilerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve deneysel değerler Tablo 1'de görülmektedir. Deneysel verilerin teorik hesaplanan tesir kesiti değerlerinden biraz yüksek olduğu Tablo 1'de görülmektedir. Ayrıca Tablo 2'de ⁵²Cr atomunun bazı Skyrme parametreleri kullanılarak nötron, proton ve çekirdek yarıçapları hesaplanmış olup, SKM parametresi ile hesaplanan çekirdek yarıçapının deneysel veri ile en uyumlu olduğu görülmektedir.

Teorik hesaplamalarda 14-15 MeV enerjili nötron girişli nükleer reaksiyonlar, ⁵²Cr için incelenmiş olup nötronca zengin daha ağır çekirdekler incelendiğinde daha anlamlı sonuçlar elde edilebilecektir. Böylece bu yeni metot ile

hedef çekirdekler için temel nükleon-nükleon potansiyellerinin tipini araştırmak mümkündür.

Ayrıca nükleer reaktörlerde kullanılacak malzeme türünün yoğun nötron etkileşimine dayanıklı olması gerekliliği göz önüne alındığında 14-15 MeV enerjili nötronlarla gerçekleştirilen nükleer reaksiyon tesir kesitlerinin anlaşılmasının önemli olduğu ortadadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Birimi tarafından (BAP) 2018/3-28M kodlu proje ile desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Angeli I, 2004. A consistent set of nuclear rms charge radii: properties of the radius surface R(N,Z) Atomic Data and Nuclei Data Tables, 87:185-206.
- Angeli I, Krassimira P.M., 2013. Table of experimental nuclear ground state charge radii: An update, Atomic Data and Nuclear Data Tables 99: 69–95.

- Aydin A, Tel E, Kaplan A, 2008. Calculation of 14–15 MeV (n, d) Reaction Cross Sections Using Newly Evaluated Empirical and Semi-empirical Systematics. *J Fusion Energ*, 27:308–313.
- Aytekin H, Baldık R, Tel E, Aydın A, 2010. New Calculation For Some Ground State Features Of ^{40}Ca , ^{48}Ca ^{32}S and ^{39}K Nuclei. *International Journal of Modern Physics E*, 19(2):291–298.
- Aytekin H, Tel E, Baldık R, 2008. Investigation of the Ground State Features of Some Exotic Nuclei by Using Effective Skyrme Interaction. *Turk J Phys*, 32:181–191.
- Baldık R, 2010. Skyrme Etkileşmesi Kullanılarak Bazı Egzotik Çekirdeklerin Taban Durum Özelliklerinin İncelenmesi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi (Basılmış).
- Grimes SM, Haight RC, Alvar KR, Barschall HH, Borchers RR, 1979. Charged particle emission in reactions of 15-MeV neutrons with isotopes of chromium, iron, nickel, and copper. *Physical Review, Part C, Nuclear Physics*, (19):2127.
- Reinhard PG. and Flocard H, 1995. Nuclear effective forces and isotope shifts, *Nuclear Physics A*, 584:467-488.
- Raole PM. et al., 2009. Structural materials for fusion reactors, *Transactions of The Indian Institute of Metals Vol. 62, Issue 2*:105-111.
- Skyrme THR, 1958. The effective nuclear potential. *Nuclear Physics*, 9:615-634.
- Stamm H. et al., 2000. Thermomechanical characteristics of the low activation materials chromium and Cr-5Fe-1Y2O3 alloy, *Journal of Nuclear Materials* 283±287, 597±601.
- Osman KT and Habbani FI, 1996. Measurement and study of (n,p) reaction cross sections for Cr, Ti, Ni, Co, Zr and Mo isotopes using 14.7 MeV neutrons, *R, INDC(SUD)-001*, 10.
- Şekerci M, Çapalı V, Özdoğan H, Kaplan A, 2016. Production Cross-Section Calculations of Medical ^{177}Lu Using Neutron and Proton Induced Reactions. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 37:117-121.
- Tel E, Şahin MH, Kaplan A, Aydın A and Altınok T, 2008. Investigation of the properties of the nuclei used on the new generation reactor technology systems, *Ann. Nucl. Energy* 35(2): 220-227.
- Tel E, Okuducu Ş, Tanır G, Aktı NN, and Bölükdemir MH, 2008. Calculation of radii and density of 7–19B isotopes using effective Skyrme force. *Commun. Theor. Phys.* 49(3): 696.
- Tel E, Sarer B, Okuducu S, Aydın A, and Tanır G, 2003. A new empirical formula for 14–15 MeV neutron-induced (n, p) reaction cross sections. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* 29:2169–2177.
- Vautherin D and Brink DM, 1972. Hartree-Fock Calculations with Skyrme's Interaction. I. Spherical Nuclei. *Physics Review C*, 5, 626.
- Ubeyli M., 2007. Radiation damage on low activation materials used in a hybrid reactor, *Materials and Design*, 28,(5):1453–1460.
- Victoria M. et al., 2001. Structural materials for fusion reactors *Nuclear Fusion*, 41(8):1047-1053.
- Yıldız, E., Aydın, A., Sarpun, I. H., Tel, E., 2017. Calculations of Cross-Sections and Astrophysical S-factors for the (α ,n) Reactions of Some Structural Fusion Materials. *Journal of Fusion Energy*, 36(4-5):149–151.
- Yiğit M, 2008. Bazı Ağır Çekirdeklerin (N,F) Tesir Kesitlerinin Hesaplanması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Ultrasonik ve Ultrasonik Sınır Altındaki Farklı Ses Frekanslarının *Culex pipiens* (L.)'in (Diptera: Culicidae) Larvaları Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi

Halil OZKURT¹ Hakan KAVUR^{1*}

ÖZET: Vektör eklembacaklılar olarak bilinen sivrisinekler, insanlığa çeşitli hastalıkları bulaştırırlar. Dünya çapında, sivrisineklere karşı uygulanan mücadele programları, mikroorganizmaları, kimyasalları, doğal düşmanlarını, bazı fiziksel bariyerler gibi farklı ajanlardan oluşmaktadır. Çalışmamızda, ultrasonik ses seviyenin üstündeki ve altındaki değişen ses frekanslarının *Culex pipiens* larvalarına olan etkilerini belirlemeye çalıştık. Toplamda sekiz saat süren deneylerimizde, 3 farklı düzeyde (10.8 kHz, 20.0 kHz ve 24.5 kHz), 3 tekrarda, ses frekansı üreten piezo transdüktörlü modifiye kaplarda bulunan 720 adet sivrisinek larvası kullanılmıştır. Kontrol grubu olarak da aynı sayıda larva kullanılmıştır. *Culex pipiens*'in ikinci evre larvalarının, kullanılan frekans seviyelerine daha duyarlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca larva mortalite açısından en etkili ses frekansı, 129 ölü larvanın gözlemlendiği, 10.8 kHz olarak tespit edilmiştir. Kullanılan üç ayrı frekans için larvalar üzerinde gözlemlenen mortal etkinin, değişen düzeylerde uygulanan ses frekansları ile doğrudan ilişkili olmadığı, larvaların her birinin akustik rezonans sınırları ile ilgili olduğu tarafımızca tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sivrisinek, *Culex pipiens*, Ses Frekansı, Ultrasonik, dB, Rezonans

Evaluation of the Effects of Different Ultrasonic and Under Ultrasonic Limits Sound Frequencies on the Larvae of *Culex pipiens* (L.) (Diptera: Culicidae)

ABSTRACT: Known as vector arthropods, mosquitoes transmit several types of diseases to human. Applied vector programmes worldwide against mosquitoes have different agents such as microorganisms, chemicals, natural enemies, physical barriers, etc. We aimed to determine the effects of varying sound frequencies above and below ultrasonic level (10.8 kHz, 20.0 kHz and 24.5 kHz), on *Culex pipiens* larvae with three replicates. In total, 720 mosquito larvae located in modified container with produced three different level sound frequencies piezo transducers were used in our experiment lasting eight hours. Also, the same number of larvae were used as control groups. Second instar larvae were detected more sensitive to used frequencies level. Also, in terms of larval mortality, the most effective sound frequency was 10.8 kHz in which 129 larvae died. It was concluded that the mortal effect was not related to the change in the frequency of sound; and this effect was related to resonance of the larvae used in the study.

Keywords: Mosquitoes, *Culex pipiens*, Sound Frequencies, Ultrasonic, dB, Resonance

¹ Halil OZKURT (Orcid ID: 0000-0002-9828-3250), Çukurova Üniversitesi, Karaisalı Meslek Yüksekokulu, 01770, Adana, Türkiye

¹ Hakan KAVUR (Orcid ID: 0000-0002-4188-440X), Çukurova Üniversitesi, Karaisalı Meslek Yüksekokulu, 01770, Adana, Türkiye

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

INTRODUCTION

Mosquitoes are the arthropod vectors of several pathogenic agents that transmit dangerous diseases worldwide as malaria, filariasis, yellow fever, dengue fever and other many viral diseases (Alten and Caglar, 1998; Khalfia et al., 2016). They are worldwide dispersed dipterans, classified in the suborder Nematocera of the family Culicidae that comprise nearly 3500 species and subspecies in 44 genera (Wilkerson et al., 2015).

Nearly 50 species in 8 genera were identified in several years in Turkey (Caglar et al., 2003; Wiley and Liebermann, 2011; Vences et al., 2013; Wilkerson et al., 2015). Moreover, *Anopheles* (A.) *sacharovi* and *A. superpictus* are known as main vectors of malaria that transmit *Plasmodium* (P.) *vivax* and *P. falciparum* in Turkey (Kuscu et al., 2014). Invasive and endemic populations of *Aedes* (A.) *aegypti*, the primary vector of Zika, dengue, yellow fever, and chikungunya viruses continue to expand and signify a major threat to public health worldwide (Britch et al., 2016).

In Turkey, thanks to an effective malaria control program, in 2000, the number of cases was 11381, while lowering nine cases consisted only of relapse patients in 2010, which shows that malaria was reduced by 99%; and it was categorized as the elimination phase of the World Health Organization (Kuscu et al., 2014).

Vector control programs, including chemicals (insecticides), environmental management and biological control, aim to decrease the contact between humans and the vector. Some nonchemical alternative methods and many biological agents, such as bacteria and plant extracts are used in these vector control programs. Also, in developing countries, larval control is carried out as Integrated Vector Management (IVM) programs. The novel technologies designed to kill mosquito larvae with sound waves may provide a nonchemical alternative to treat stored puddles around homes

in regions inhabited by several mosquito species (Britch et al., 2016).

Sonic pest devices are tools that emit sound in the attempt to repel, deter, or kill unwanted animals such as insects, rodents, birds and large mammals. These devices, depending on the target species, cover a wide range of the acoustic spectra from below what humans perceive (infrasonic) to above our hearing range (ultrasonic). Infrasonic is characterized as the sound below 20 kHz, whereas ultrasonic sound is defined as the sound above 18.000 Hz. Ultrasonic devices are typically marketed to target arthropod (including spiders, scorpions and insect pests) and mammal pests, while devices targeting birds operate within our normal hearing range (Aflitto and Hofstetter, 2014).

Sound is a mechanical vibration wave emitted in an environment of matter. According to physicists and clinicians, sound is the molecular distribution of the energy source in the air environment, and it can be defined as the stimulus of hearing. Sound pressure is one of the most important sound magnitudes. Sound pressure is the changes of air pressure over a certain period of time during sound propagation (Özkurt and Altuntas, 2018).

Sound pressure $P(t)$ is a size that varies by time and cannot be directly characterized as a magnitude by vibrations in the sinus form. Effective sound pressure “ P ” in simplified form is more practical. The average value from the varying sound pressure during the time of observed T is given by Equation 1 as follows;

$$P = \sqrt{\frac{1}{T} \int P^2(t) dt} \quad (1)$$

Basic sound pressure is the sound pressure at the hearing limit of 1000 Hz, which is considered to be $2 \cdot 10^{-5}$ Pa. The level of sound intensity (L_I) is the logarithm of the ratio of a physical magnitude to a given basic value in Equation 2. Another meaning of dB is the perceived volume or noise level unit.

The basic sound level I_0 for the volume level, hearing limit at 1000 Hz;

$$L_I = 10 \cdot \log \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

In Equation 3, the intensity is proportional to the square of the sound pressure ($I \sim P^2$) and (L_p);

$$L_p = 10 \cdot \log \frac{P^2}{P_0^2} = 20 \cdot \log \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

The basic sound pressure here is (p_0); the sound pressure at the hearing limit of 1000 Hz is accepted as $2 \cdot 10^{-5}$ Pa (Cetinkaya, 2010).

The amount of pressure changes in unit time is called the sound frequency and is measured as Hertz (Hz). Sound waves (Figure 1 and Figure 2) are in the form of a sine wave. The distance between two peaks is called “the wavelength”; and the number of wave peaks observed in a second is called frequency. In other words, the frequency of a wave depends on how often the particles in the medium vibrate as the wave passes through the air or another medium. Frequency is calculated by measuring reverse and forward vibrations depending on time. The number of vibrations per second is specifically expressed in the Hertz unit (1 Hertz = 1 cycle / second) (Isci, 2006).

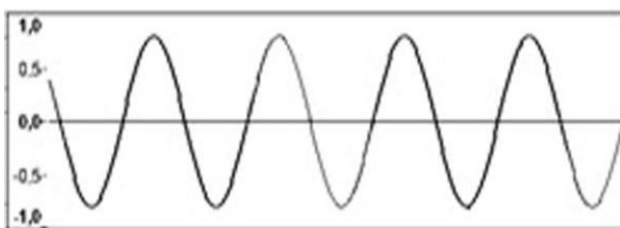


Figure 1. Low-frequency sinus wave

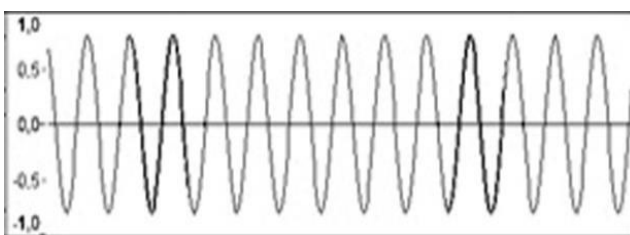


Figure 2. High-frequency sinus wave.

When the number of vibrations per second is more than 20000 (20 kHz above), this is called “ultrasonic sound”. In some sources, this vibration number limit is indicated between 16000 - 20000 (16 - 20 kHz). Ultrasonic sound, used in daily life and technology, cannot be heard by the human ear (Isci, 2006).

The aim of this study was to better understand ultrasonic sound effects on *Culex pipiens* larvae and determine the most effective ultrasonic sound frequency range.

MATERIAL AND METHOD

Providing the Mosquitoes Larvae

We used *Culex pipiens* first (L_1), second (L_2), third (L_3) and fourth (L_4) instars larvae, provided from Entomology Laboratory in Cukurova University, Medical School, Department of Medical Biology in Adana.

Each frequencies experiment was conducted in two containers (control and trial container) with three replicates and totally 480 mosquito larvae [240 Control (60 L_1 , 60 L_2 , 60 L_3 and 60 L_4)]. Each trial containers had 80 (20 L_1 , 20 L_2 , 20 L_3 and 20 L_4) larvae; and the amount of the water ranged between 100 and 150 ml.

The Experimental Setup

In our experiment, adjustable frequency oscillator (Signal Generator), which can generate frequency ranges between 5 kHz and 35 kHz including ultrasonic limit and above values, was used. Also, a 400-Watt amplifier, which can adjust and apply various dB values, a frequency meter to measure the obtained frequencies in addition to the sound level meter (Noise Measurement Device), and a modified container (Figure 3), which had all instars larvae and two simple piezo transducers were used.

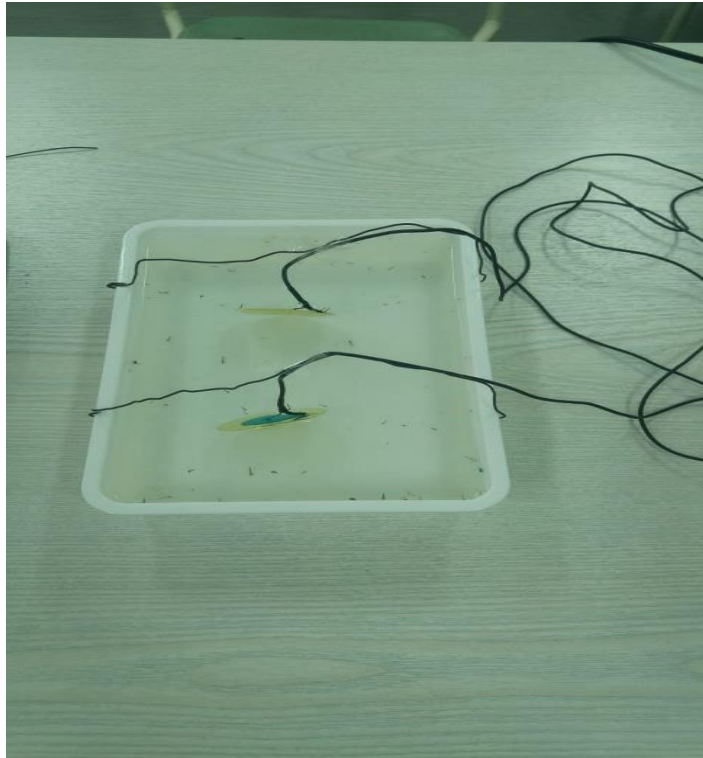


Figure 3. Piezo transducer modified container.

Mechanical energy is converted into electrical energy or vice versa by using piezoelectric feature. It is a property of some crystals and ceramics that produce electricity as a result of mechanical compression and mechanical vibration when applied electricity. In this experiment, we used square wave electric energy

at certain frequencies to piezo disc material (it is possible to consider it as an electronic circuit element), which (Figure 4) was allowed to vibrate in water. As the frequency values became higher, the number of the vibrations increased in the water.

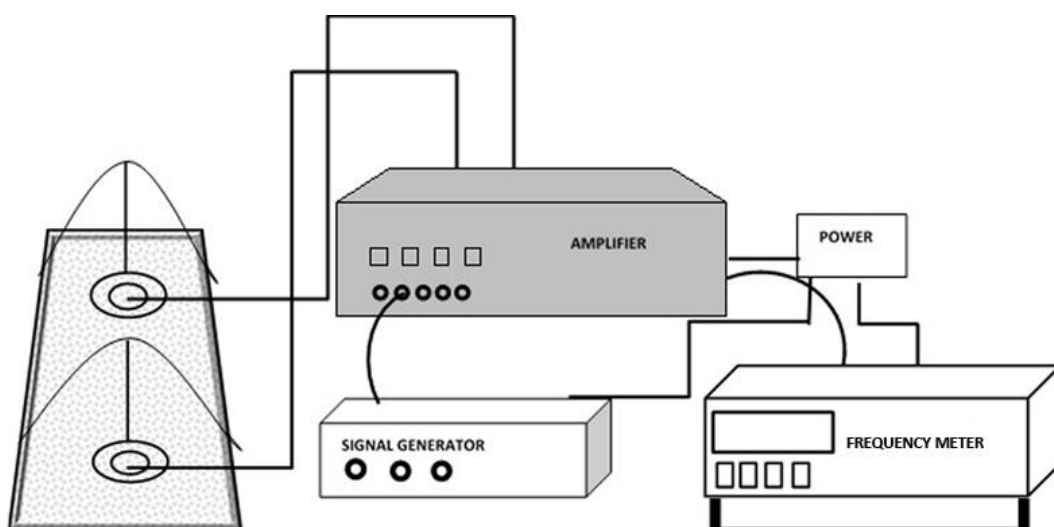


Figure 4. Experimental setup.

Trials

Larvae were exposed to three different ultrasonic sound frequencies (10.8 kHz, 20.0 kHz and 24.5 kHz) in three trials lasting eight hours, with three replicates to determine the most effective frequency range. All replicates were carried on at the same time (Okorie et al., 2015).

Before trials, we measured the air temperature, moisture and sound level inside the

water with the decibel meter (Lutron; Lutron Electronic Enterprise Co., Ltd., Taipei, Taiwan) (Figure 5); then we placed the piezo transducer inside the trial container. To determine mosquito larval Total Mortality (TM) in each experiment and frequencies, 240 larvae were released into the container and dead larvae were counted in 1st, 2nd, 4th and 8th hours after the exposure.



Figure 5. Decibel meter

Statistical Analysis

All data were analysed using PASW 18.0 software (PASW; SPSS Hong Kong Headquarters, Quarry Bay, Hong Kong) with an analysis of variance (ANOVA). The means were compared with Tukey's Multiple Range Test.

RESULTS AND DISCUSSION

We employed three different ultrasonic frequencies to 720 (240 larvae*3) *Culex pipiens* larvae for a period of eight hours with three replicates. In total, 240 of 720 larvae (Table 1) were dead in our experiments. The most affected larval stage was determined as L₂ with 129 dead larvae of 240 that were exposed to ultrasonic sound frequencies. Also, there was no correlation

between the time of ultrasonic sound frequencies and larval mortality.

The first trial was conducted with 10.8 kHz - 75 dB (including the environment and equipment noises) with three replicates, and it was determined that the most effective frequency in terms of total mortality was effective at an average of 28°C and 55.6% moisture. After the exposure, 126 of 240 larvae were dead at different hours. We observed that L₂ instars, all of whom died, were more affected than others. Also, 54 of 126 larvae (Figure 6) were dead in the first hour. In our first frequency exposure, the most larval mortality was observed in the 8th hour with 54 dead larvae

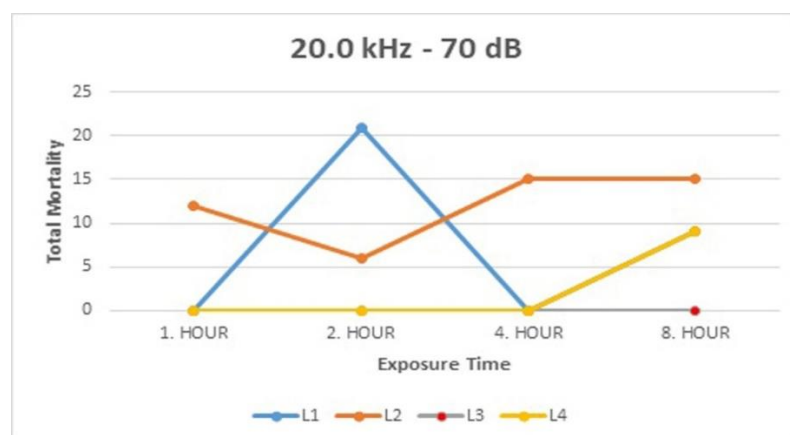
Table 1. Total larval mortality of trials.

Frequencies (kHz)/Sound Pressure (dB)	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	Total Larvae/Mortality	%
0/0 (Control)	0	0	0	0	240/0	0
10.8/75	36	60	21	9	240/126	52.5
20.0/70	30	48	0	9	240/87	36.25
24.5/66	3	21	3	0	240/27	11.25
TOTAL	69	129	24	18	720/240	100

**Figure 6.** Larval mortality of *Culex pipiens*, exposed to ultrasonic frequency at 10.8 kHz, in eight hours period.

We tested the mortal effects of 20.0 kHz-70 dB (including the environment and equipment noises), ultrasonic sound frequency range, on *Culex pipiens* larvae in our trial, lasting eight hours (Figure 7), at an average 28°C and 55.6% moisture and three replicates. After exposed, 87

of 240 larvae were counted as dead at different time periods. The most sensitive larval stage was L₂ with 48 dead larvae. The highest larval mortality was observed in the 8th hour period with 33 dead larvae in the second frequency trial.

**Figure 7.** Larval mortality of *Culex pipiens*, exposed to ultrasonic frequency at 20.0 kHz, in eight hours period.

The last ultrasonic sound frequency was 24.5 kHz-66 dB (Figure 8), which was determined to be the most ineffective in terms of larval mortality (including the environment and equipment noises) in our study at average 28°C and 55.6% moisture. We counted only 27 dead larvae, after 8 hours exposure. Among the larval stage, L₂ was found to be most affected stage with 21 dead larvae. As in other frequencies, the

number of the larvae that died at the 8th hour was higher than in other time periods with 15 dead individuals.

Comparing the three frequencies employed in our trials, it was found that there was a statistically significant relation (Table 2) between the 10.8 kHz and 24.5 kHz mortality ($p < 0.05$).

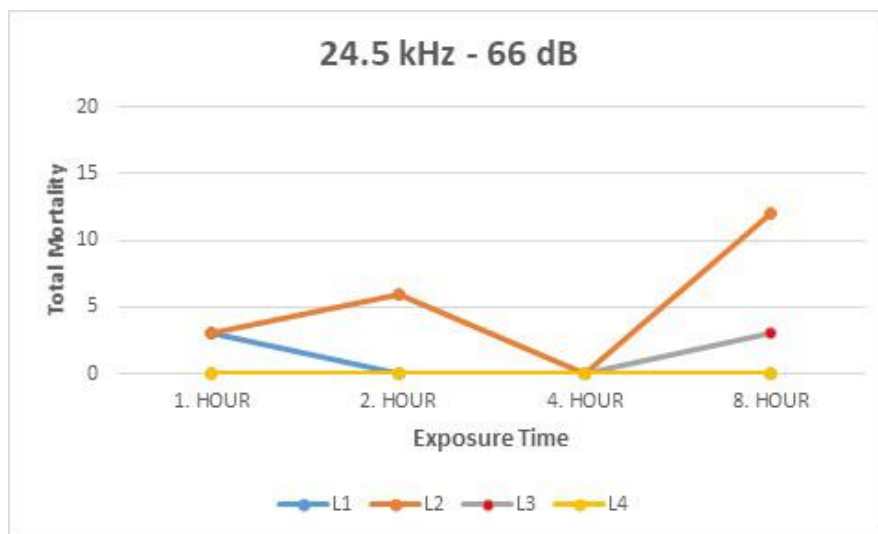


Figure 8. Larval mortality of *Culex pipiens*, exposed to ultrasonic frequency at 24.5 kHz, in eight hours period.

Table 2. Mean percentage total mortality, %TM (SE), observed in *Culex pipiens* larvae for each exposure ultrasonic sound frequencies.

Groups	N	X	SD	%TM	SE	F	P	Significant Difference
Control	16	.00	.00	.00	.00			
10.8 kHz	16	2.63	3.519	52.5	.880	4.711	.005	10.8 kHz-24.5 kHz
20.0 kHz	16	1.81	2.373	36.25	.593			
24.5 kHz	16	.56	1.094	11.25	.273			
Total	64	1.25	2.377	33.33	.297			

Ultrasonic modified mosquito repellents are used alternatively instead of chemical agents, which kill nontarget organisms, cause insecticide resistance problems, affect human health and pollute the environment worldwide. They can suppress the population of vector arthropods such as mosquitoes, sand flies, cockroach, etc.

Ultrasound technologies have been promoted as an effective means of minimizing pest organisms in ponds and lakes, but little is known about the effects of ultrasound on non-

target organisms (fish, frog, dog etc..) or ecosystem processes when implemented on a large scale in complex natural systems (Aflitto and Hofstetter, 2014; LaLiberte and Haber, 2014).

In our study, we tested the effect of sound waves at different frequencies including ultrasonic level on mosquito larvae in eight hours' period. It was determined that the mortal effect varied depending on the high frequency values (including ultrasonic levels) with the effect of dB.

Although the dB value seems to be directly proportional to the mortal effect, the vibrations of the sound waves generated at different high frequencies cause changeable mortal effects on mosquito larvae (Table 1).

The difference in this mortal effect is thought to be related to the limits of resonance of mosquito larvae, interspecies or instar variation and using piezo transducers, which have different features (Britch et al., 2016; Ayannusi et al., 2018). All structures especially mosquito larvae, have different resonance. Since their tissues are sensitive, simply matching resonance of them causes acute trauma and embolism resulting in death of the mosquito larvae (Nyberg and Nyberg, 1981). For his reason, we found a relationship between under ultrasonic (10.8 kHz) and ultrasonic level (24.5 kHz) frequencies (Table 2). This relationship can be explained as both of them are out of the resonance limit. Also, according to our results, L₂ larvae are the most sensitive group in all used frequencies, considering the change of effects in different resonances.

Many researchers have examined the larvicidal activity of some stronger devices, which killed mosquito larvae in a short time at ultrasonic level. Our experimental setup, including the effects of vibrations generated by two simple piezo transducers with varying dB values in the water, is absolutely different ultrasonic bath; and larvicide devices have very high energy density (Khalfia et al., 2016; Britch et al., 2016).

Different from the studies on mosquito larvae, the mosquito biting rates for five sound frequencies (ranging from 9.6 kHz to 18.2 kHz) initially demonstrated a significant increase (ranging from around 20% to 50%), which decreased from 8.3% to 25.1% when the repellents were turned off. The biting rate significantly increased at 11.8 kHz (33.7%) when the device was turned on again (Andrade and Cabrini, 2010).

CONCLUSION

In conclusion, independent from the dB value, it is thought that the increasing vibrations caused by high frequencies at the ultrasonic level approaching the resonance limits are one of the premier factors affecting the mortality of mosquitoes. In addition, we think that the most important outcome of the study is that the increase and decrease in the sound frequency is not directly proportional to the mortal effect; however, the frequency values approaching to the resonance value of each mosquito larvae due to change the mortal effect.

ACKNOWLEDGMENT

Scientific Research Projects Coordination Unit of Cukurova University, which supported our study with a project ID of "FBA-2018-9933".

REFERENCES

- Aflitto NC, Hofstetter RW, 2014. Use of acoustics to deter bark beetles from entering trees. *Pest Manag Sci*, 70(12):1808-14.
- Alten B, Caglar SS, 1998. Vektör Ekolojisi. *Journal of Turkish Ministry of Health*. p. 226, Ankara-Turkey
- Andrade CFS, Cabrini I, 2010. Electronic mosquito repellents induce increased biting rates in *Aedes aegypti* mosquitoes (Diptera: Culicidae). *J Vector Ecol*, 35(1):75-78.
- Ayannusi T, Gire Z, Le D, Norwood RC, 2018. Acoustic Larvicide with an Autonomous Larvasonic Boat. Annual Capstone Design Conference, Houston, Texas, USA, April 27, 2018.
- Britch SC, Nyberg H, Aldridge RL, Swan T, Linthicum KJ, 2016. Acoustic Control of Mosquito Larvae in Artificial Drinking Water Containers. *J Am Mosq Control Asso*, 32(4):341-344.
- Caglar SS, Alten B, Bellini R, Simsek FM, Kaynas S, 2003. Comparison of nocturnal activities of mosquitoes (Diptera: Culicidae) sampled by New Jersey light traps and CO₂ traps in Belek, Turkey. *Journal of Vector Ecology*, 28(1):1-11.

- Cetinkaya A, 2010. The Sound Analysis of Some Insect Species and the Investigation of Availability Agricultural Struggle, Çukurova University, Science Institute, Msc Thesis.
- Isci C, 2006. Ultrasonik ve Diğer Sivrisinek Kovucular. Journal of Yasar University, 1(4):293-301.
- Khalfia NO, Ibrahim DSA, Khairy RMY, Omer RMY 2016. College of Science Department of Scientific Laboratories-Physics research group. The effect of the ultrasound waves on mosquitoes, Report No:1.
- Kuscu F, Ozturk DB, Gul S, Babayigit ML, 2014. The epidemiology of malaria in Adana between 2002 and 2012. Turkish Journal of Parasitology, 38:47-50.
- LaLiberte G, Haber E, 2014. Literature Review of the Effects of Ultrasonic Waves on Cyanobacteria, Other Aquatic Organisms, and Water Quality. Wisconsin Department of Natural Resource. Research Report.
- Nyberg MH, Nyberg HJ. U.S. Patent No. 4,284,845, 8/1981.
- Okorie PN, Okareh OT, Adeleke O, Falade CO, Ademowo OG, 2015. Effects of an in-built ultrasonic device on *Anopheles gambiae* s.l mosquitoes in an indoor environment. International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation, 4(1): 5-11.
- Ozkurt H, Altuntas O, 2018. Quality Parameter Levels of Strawberry Fruit in Response to Different Sound Waves at 1000 Hz with Different dB Values (95, 100, 105 dB). Agronomy, 8(127):1-13.
- Wiley EO, Liebermann BS, 2011. Phylogenetic Systematics. Theory and Practice of Phylogenetic Systematics. Hoboken, New Jersey: Wiley-Blackwell.
- Wilkerson R, Linton YM, Fonseca DM, Schultz TR, Price DC, Daniel A, 2015. Making Mosquito Taxonomy Useful: A Stable Classification of Tribe Aedini that Balances Utility with Current Knowledge of Evolutionary Relationships. Plos One, 10(7):e0133602.
- Vences M, Guayasamin JM, Miralles A, de la Riva I, 2013. To name or not to name: Criteria to promote economy of change in Linnaean classification schemes. Zootaxa, 3636:201-244.

Bazı Medikal Radyoizotopların (α, xn) Reaksiyonlarıyla Üretim Tesir Kesiti Hesaplamalarında Seviye Yoğunluğu Modellerinin Etkilerinin İncelenmesi

Mert ŞEKERCİ^{1*}

ÖZET: Medikal alanda teşhis ve tedavi amaçlarıyla kullanılan radyoizotopların pek çok yararlı etkileri bulunmaktadır. Özellikle, kanser türlerinin erken teşhisinde ve ilerleyen evrelerdeki tedavi aşamalarında radyoizotopların kullanıldığı metotlar son derece yaygın ve etkindir. Bu nedenle; bu radyoizotopların üretim rotaları hakkında detaylı bilgi sahibi olunması yönündeki çalışmalar, daha efektif planlamaların yapılabilmesini destekleyici niteliktedir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirilemediği durumlarda kullanılabilir olan teorik nükleer reaksiyon modelleri ile yapılan hesaplamalar ise, bu alandaki eksikliği gidermeyi amaçlamaktadır. Bu motivasyon ile bu çalışmada; farklı seviye yoğunluğu modellerinin medikal alanda kullanılabilen ⁵¹Cr, ⁹⁷Ru ve ¹²³I radyoizotoplarının bazı (α, xn) reaksiyonları ile üretim tesir kesiti hesaplamaları üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen hesaplama sonuçları, literatürde mevcut olan deneysel veriler ile görsel ve istatistiki olarak karşılaştırılmış ve incelenen reaksiyon rotalarına göre en uyumlu seviye yoğunluğu modellerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Medikal radyoizotop, üretim tesir kesiti, seviye yoğunluğu modelleri

Investigation of the Effects of Level Density Models on Production Cross-Section Calculations of Some Medical Radioisotopes via (α, xn) Reactions

ABSTRACT: Radioisotopes used in medical field for diagnostic and therapeutic purposes have many beneficial effects. Especially in early diagnosis of cancer types and in the stages of treatment, the methods that employ the use of radioisotopes are quite common and effective. Therefore; the studies to obtain detailed information about the production routes of these radioisotopes have been supportive of the further effective planning. The calculations made with theoretical nuclear reaction models that are available in cases where experimental studies can't be performed; aim to eliminate the lack of this area. With this motivation, it is aimed to investigate the effects of different level density models on the production cross-section calculations of ⁵¹Cr, ⁹⁷Ru and ¹²³I radioisotopes available in medical field via some (α, xn) reactions. Obtained results from the calculations are compared visually and statistically with the experimental data available in the literature and it is aimed to determine the most compatible level density models with respect to the examined reaction routes.

Keywords: Medical radioisotope, production cross-section, level density models

¹ Mert ŞEKERCİ (Orcid ID: 0000-0003-0870-0506), Yazar Adresi: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mert ŞEKERCİ, e-mail: mertsekerce@sdu.edu.tr

GİRİŞ

İhtiyaçlar doğrultusunda, farklı özelliklerinden yararlanılarak tanı ve tedavi amaçlı aşamaların planlanması amacıyla medikal radyoizotopların kullanılması oldukça yaygındır (Das ve Pillai, 2013; Yeong ve ark., 2014). Bu alandaki pek çok çalışma deneysel ve kliniksel araştırmalara dayanmasına rağmen; radyoizotopların üretimlerine yönelik gerçekleştirilen teorik araştırmalar da literatüre katkı sağlamaktadır ve bu alandaki ihtiyacın giderilmesi amacıyla benzer çalışmaların gerçekleştirilmesi de oldukça önemlidir (Aydın ve ark., 2008; Tel ve ark., 2009; Büyüksulu ve ark., 2010; Tel ve ark., 2011; Aydın ve ark., 2012; Kaplan ve ark., 2013a; Kaplan ve ark., 2013b; Kaplan ve ark., 2014; Sahan ve ark., 2015; Özdoğan ve ark., 2019a). Bu motivasyon ile, tanı ve tedavi amaçlarına yönelik gama yayıcı olarak kullanılabilen bazı radyoizotoplarının üretim tesir kesitlerinin teorik olarak hesaplanmasında seviye yoğunluğu modellerinin etkilerinin araştırılması bu çalışmanın ana amacı olarak belirlenmiştir.

Bir reaksiyona ait tesir kesiti değeri, en anlaşılır ifade ile o reaksiyonun gerçekleşme ihtimalini ortaya koyan değer olarak açıklanabilir. Bu değer; deneysel çalışmalar yardımıyla ölçülebilmektedir ve bu sayede kontrollü şekilde sürdürülerek tamamlanan bir reaksiyona ait tesir kesiti değerleri elde edilebilmektedir. Ancak; incelenmek istenen her reaksiyon için, deneysel tüm koşulların maddi olanaklar, teknik altyapı ve gelişmiş ekipmanlar gibi farklı bileşenlerin tamamlanması anlamında mümkün olmadığı durumlarda, tesir kesiti değerinin elde edilmesi için teorik nükleer reaksiyon modelleri kullanılabilir. Bu sayede, deneysel çalışmaların gerçekleştirilemediği durumlar için araştırmacıların bir öngörüye sahip olmaları da sağlanabilmektedir (Aydın ve ark., 2008; Aydın ve ark., 2008; Sarpün ve ark., 2010; Yalım ve ark., 2010; Kaplan, 2013; Aydın ve ark., 2013; Kaplan ve ark., 2013c; Aydın ve ark., 2014). Teorik

modellerin deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar üretebilmeleri amacıyla, deneysel çalışmalardan yapılan çıkarımlar ve teorik model iyileştirmelerinin yanı sıra farklı parametrelerin etkilerinin araştırılmasına yönelik gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur (Sarpün ve ark., 2014; Aydın ve ark., 2015). Bu parametreler arasında; nükleer yapı hakkında önemli bilgiler edinilmesini sağlayan ve belirli bir enerji düzeyindeki uyarılmış seviyeleri ifade eden seviye yoğunluğu parametresi oldukça önemli bir yer tutmaktadır (Bucurescu ve Egidy, 2015). Teorik modeller; deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinin olası olmadığı durumlarda literatürde kabul görebilecek sonuçlar üretebilecek kadar başarılı olsalar da içerdikleri karmaşık ve uzun matematiksel işlemler düşünüldüğünde el yordamıyla çözümlenemeyecek düzeydedirler. Bu karmaşık ve uzun matematiksel işlemlere ek olarak, her farklı hedef ve mermi parçacık durumuna göre farklı parametre ve ön tanımlı değerlerin hesaplamalarda kullanılması gerekliliğinin bir sonucu olarak, bilgisayar destekli hesaplama kodları geliştirilmiştir. Bu kodlar arasında en yaygın kullanılan ise, literatürde kabul gören sonuçlar üretebilmesinin yanı sıra farklı reaksiyonlara yönelik çeşitli senaryolara bağlı hesaplamaları gerçekleştirebilme yeteneğine sahip olan TALYS kodu (Koning ve ark., 2017) olarak gösterilebilir. Bu radyoizotoplardan elde edilen farklı enerjilerdeki gama ışınları, farklı kanser türlerine yönelik teşhis ve tedavi amaçlı uygulamalarda kullanılabilir (Tárkányi ve ark., 2018; Nichols ve ark., 2011; IAEA, 2001).

Hesaplamalarda kullanılan seviye yoğunluğu modelleri; Sabit Sıcaklık Fermi Gaz Modeli (SSFGM) (Gilbert ve Cameron, 1965; Ignatyuk ve ark., 1979), Geri Kaydırmalı Fermi Gaz Modeli (GKFGM) (Baba, 1970; Digl ve ark., 1973), Genelleştirilmiş Süperakışkan Modeli (GSM) (Ignatyuk ve ark., 1975; Koning ve ark., 2008) ile sıcaklığa bağlı Hartree-Fock-Bogolyubov (HFB) hesaplamalarına dayanarak

Gogny kuvvetini kullanan ve Hilaire'nin tablolarını baz alan mikroskobik seviye yoğunluğu modeli (HFB-Gogny-Hilaire) (Hilaire ve ark., 2012)'dir. Her bir radyoizotopun üretim tesir kesitine yönelik hesaplamalar, literatürde mevcut deneysel verilerin enerji aralığına uygun olarak bahsedilen tüm modeller kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Uluslararası Deneysel Nükleer Veri Kütüphanesi (EXFOR) (Zerkin ve Pritychenko, 2018)'nden alınan değerler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların görsel olarak analiz edilebilmesi amacıyla deneysel veriler ile hesaplama sonuçları grafikleştirilmiş ve istatistiki olarak yorumlanabilmesi için ise, görelî varyans analizi yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

^{51}Cr , ^{97}Ru ve ^{123}I radyoizotoplarının bazı (α, xn) reaksiyonları ile üretim tesir kesiti değerlerinin hesaplanmasında seviye yoğunluğu modellerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen hesaplamalarda; TALYS 1.9 kodu kullanılmıştır. TALYS; nükleer reaksiyon modelleri ve mekanizmalarına ait pek çok özelliğin, kullanıcılar tarafından ayarlanabildiği ve araştırmacılara farklı reaksiyonlara ait çeşitli sonuçları sunabilen bütünleşik, işlevsel ve açık kaynaklı bir kod sistemidir. Direkt reaksiyon modelleri, fisyon reaksiyon modelleri, denge ve denge-öncesi reaksiyon modelleri ile optiksel modeller ve seviye yoğunluğu modelleri gibi farklı modeller ile parametrelerin kullanılabilirdiği TALYS kodunda; 1 keV-1GeV enerji aralığındaki yüklü parçacıklar (proton, döteron, alfa, triton), nötron veya fotonların, kütle numarası 12 ve daha büyük olan hedef çekirdekler ile olan etkileşimleri incelenebilmektedir.

Çalışma kapsamında TALYS 1.9 kodu; $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$, $^{49}\text{Ti}(\alpha, 2n)^{51}\text{Cr}$, $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$, $^{95}\text{Mo}(\alpha, 2n)^{97}\text{Ru}$, $^{96}\text{Mo}(\alpha, 3n)^{97}\text{Ru}$, $^{97}\text{Mo}(\alpha, 4n)^{97}\text{Ru}$ ve $^{121}\text{Sb}(\alpha, 2n)^{123}\text{I}$ reaksiyonlarında, radyoizotopların üretim tesir kesitlerinin teorik hesaplamalarında seviye

yoğunluğu modellerinin etkisinin araştırılması amacıyla kullanılmış ve hesaplamalar SSFGM, GKFGM, GSM ve Gogny kuvveti ile sıcaklık bağımlı Hartree-Fock-Bogolyubov hesaplamaları yapabilen mikroskobik seviye yoğunluğu modeli (HFB-Gogny-Hilaire) ile gerçekleştirilmiştir. Bu modeller, bilim insanlarının farklı nükleer reaksiyonların doğalarını ve süreçlerini daha iyi anlayabilmek amacıyla geliştirdikleri çeşitli parametreleri içeren pek çok teorik modelden bazılarıdır. Farklı nükleer reaksiyonlar için; spesifik olarak bir reaksiyona ait süreçleri daha iyi açıklayabilecek farklı modeller öne sürülebilir. Ancak; bilinen teorik modeller arasında seviye yoğunluğu modellerinin genel olarak nükleer yapının daha iyi anlaşılmasında en büyük katkıyı sağladıkları ve pek çok çalışmada etkin rol oynadıkları da bilinmektedir (Yiğit, 2017; Yiğit, 2018a; Yiğit, 2018b; Artun, 2018; Özdoğan ve ark., 2018; Özdoğan, 2019; Özdoğan ve ark., 2019b). Bu modellerin geliştirilmesine yönelik sürdürülen çalışmaların bir neticesi olarak spesifik mikroskobik seviye yoğunluğu modellerinin geliştirilmesi son derece önemli bir başarı olsa da fenomenolojik modeller bu süreçte temel taşları oluşturduklarından hala değerli ve önemlidirler. Temel olarak kabul edilen ve diğer fenomenolojik modellerin de türetilmesinde kullanılmış olan seviye yoğunluğu modeli Fermi Gaz Modeli (FGM) (Fermi, 1926)'dir. Bu modeli oluşturan varsayıma göre; protonlar ve nötronlar en düşük enerji seviyelerini işgal etmektedirler ve eğer uyarılırlarsa daha yüksek seviyeleri doldururlar. Bu basit görünen ama temel oluşturan varsayım, düşük enerjiler için FGM'nin başarılı sonuçlar üretmesini sağlamış olsa da çok daha yüksek enerjilerde başarısız sonuçlar üretmesine neden olmuştur. Modelde iyileştirme yapılarak bu durumun ortadan kaldırılması amaçlanmış ve bunun için bir sabit sıcaklık yaklaşımı uygulanarak enerji bölgesinin düşük ve yüksek olarak ikiye ayrıldığı SSFGM olarak adlandırılan model geliştirilmiştir. Bu modelin varsayımda ise; sabit sıcaklık durumuna ait

yaklaşım 0 MeV'den başlanarak eşleşme enerjilerine kadar olan aralıkta geçerli kabul edilirken, eşleşme enerjilerinden büyük enerji değerlerinde ise FGM'nin uygulanmasını sağlamıştır. Yüksek enerjilerde FGM'nin uyarılma enerjisi tanımına ayarlanabilir bir kayma parametresi eklenmesi ile de GKFGM geliştirilmiştir. Bir diğer fenomenolojik seviye yoğunluğu modeli ise, Bardeen-Cooper-Schrieffer teorisine göre süperiletken korelasyonları olan düşük enerjili süperakışkan davranışı bölgesinden Fermi Gaz Modeli tarafından tanımlanan yüksek enerjili bölgeye bir faz geçişi ile karakterize edilen GSM'dir. Bu çalışma kapsamında bahsedilen fenomenolojik seviye yoğunluğu modellerine ek olarak;

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \sigma_i^{\text{hesaplama}} - \sigma_i^{\text{deneysel}} \right| / \sigma_i^{\text{deneysel}} \quad (1)$$

Eşitlik 1.'de gösterilen $\sigma_i^{\text{hesaplama}}$ seviye yoğunluğu modelleri ile hesaplanan tesir kesiti değerlerini ifade ederken, $\sigma_i^{\text{deneysel}}$ ise literatürden alınmış deneysel verileri ifade etmektedir. Her bir reaksiyon için hesaplamalarda kullanılan modellerin sonuçları ve deneysel veriler baz alınarak, her reaksiyon kendi özelinde değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler neticesinde elde edilen görelî varyans analiz sonuçları (D değerleri) hesaplanarak birbirleri ile kıyaslanmıştır. En küçük D değerinin elde edilmesini sağlayan model, deneysel veriler ile diğerlerine göre en uyumlu sonuçların üretilmesini sağlayan model olarak seçilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, medikal alanda teşhis ve tedavi amaçlarıyla kullanılabilecek gama yayıcı bazı radyoizotopların üretim tesir kesiti hesaplamalarında seviye yoğunluğu modellerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; ^{51}Cr , ^{97}Ru ve ^{123}I radyoizotoplarının üretim rotalarından olan $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$, $^{49}\text{Ti}(\alpha, 2n)^{51}\text{Cr}$, $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$, $^{95}\text{Mo}(\alpha, 2n)^{97}\text{Ru}$, $^{96}\text{Mo}(\alpha, 3n)^{97}\text{Ru}$, $^{97}\text{Mo}(\alpha, 4n)^{97}\text{Ru}$ ve $^{121}\text{Sb}(\alpha, 2n)^{123}\text{I}$

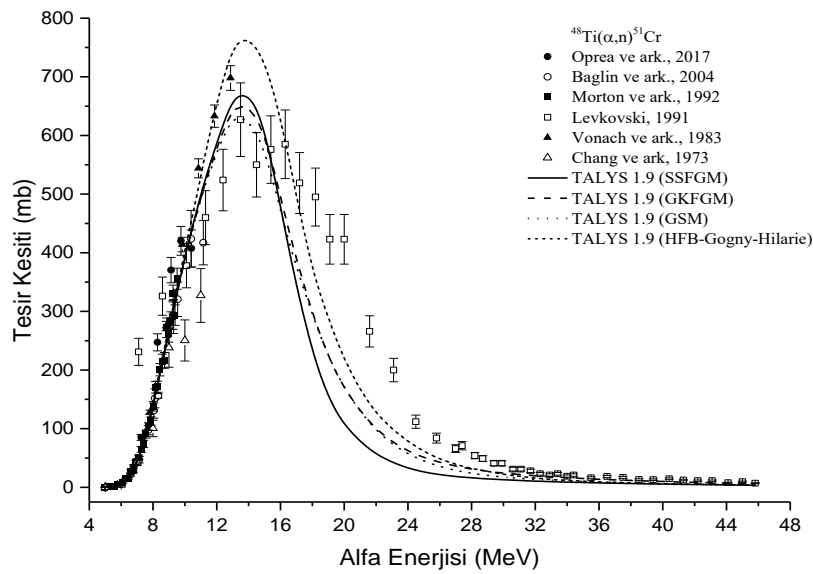
mikroskobik seviye yoğunluğu modellerinden, HFB-Gogny-Hilaire modeli de kullanılmıştır. Mikroskobik seviye yoğunluğu modelleri, nükleer reaksiyonlarla ilgili girdi parametrelerinin birlikte sağlanması amacıyla sürdürülen çalışmaların bir neticesi olarak geliştirilmiş tabloların kullanımı ile geliştirilmiştirler (Capote ve ark., 2009). Bahsedilen seviye yoğunluğu modelleri ile elde edilen üretim tesir kesiti değerleri, literatürde mevcut olan deneysel değerler ile hem grafiksel hem de istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Deneysel veriler ile en uyumlu modelin tespiti için gerçekleştirilen görelî varyans analizi, Eşitlik 1. (Kurenkov ve ark., 1999) ile gösterildiği şekilde yapılmıştır.

reaksiyonlarında üretim tesir kesiti hesaplamaları SSFGM, GKFGM, GSM ve HFB-Gogny-Hilaire seviye yoğunluğu modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların görsel olarak analiz edilebilmesi için çıktılar Şekil 1–7'de gösterilmiş ve istatistiksel olarak analiz edilebilmesi için gerçekleştirilen görelî varyans analizine ait sonuçlar ise Çizelge 1'de verilmiştir.

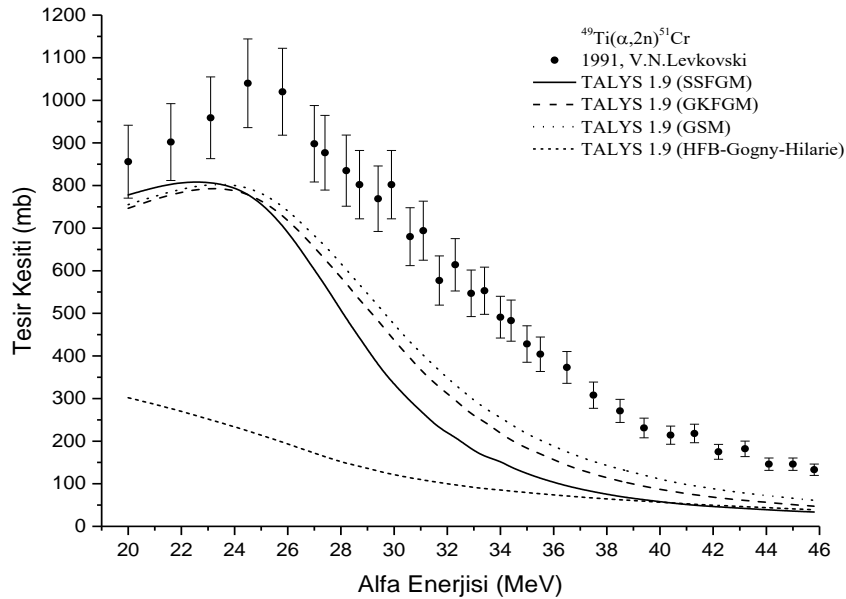
İncelenen reaksiyonlardan olan $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ reaksiyonuna ait hesaplama sonuçlarının görsel olarak karşılaştırılması amacıyla verilen Şekil 1'de; tüm model hesaplamalarının genel olarak deneysel veriler ile uyumlu olduğu ve benzer geometrik şekil oluşturabilecek sonuçlar ürettikleri görülmektedir. Literatürde mevcut deneysel verilere göre (Chang ve ark., 1973; Vonach ve ark., 1983; Levkovski, 1991; Morton ve ark., 1992; Baglin ve ark., 2005; Oprea ve ark., 2017) yaklaşık olarak 4-48 MeV arasında gerçekleştirilen hesaplama sonuçlarında; teorik olarak maksimum tesir kesiti değeri 12-16 MeV aralığında HFB-Gogny-Hilaire modeli ile elde edilmiştir. $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ reaksiyonu için seviye yoğunluğu modellerinin ve optiksel

potansiyellerin etkilerini inceleyen Yalçın (2017); çalışmasında Vonach ve ark. (1983), Morton ve ark. (1992) ile ve Bağlin ve ark. (2005) tarafından literatüre kazandırılmış olan deneysel verileri kullanarak TALYS kodundaki altı farklı seviye yoğunluğu modeli ve sekiz farklı optiksel potansiyelin tesir kesiti hesaplarına olan etkilerini araştırmıştır. Seçilen deneysel verilerin enerji aralığı olan yaklaşık 5-13 MeV'de gerçekleştirilen çalışmada, hesaplama

sonuçlarına göre incelenen deneysel veriler ile bu enerji aralığındaki en uyumlu sonuçların seviye yoğunluğu modellerinden GSM ile elde edildiği belirtilmiştir (Yalçın, 2017). Bu çalışmada gerçekleştirilen hesaplamaların sonuçlarında ise, tüm enerji aralığı ve tüm deneysel veriler birlikte düşünüldüğünde, deneysel veriler ile en uyumlu sonuçların HFB-Gogny-Hilaire modeli ile elde edildiği Çizelge 1 ile gösterilen görece varyans analizi sonuçlarında da anlaşılmaktadır.



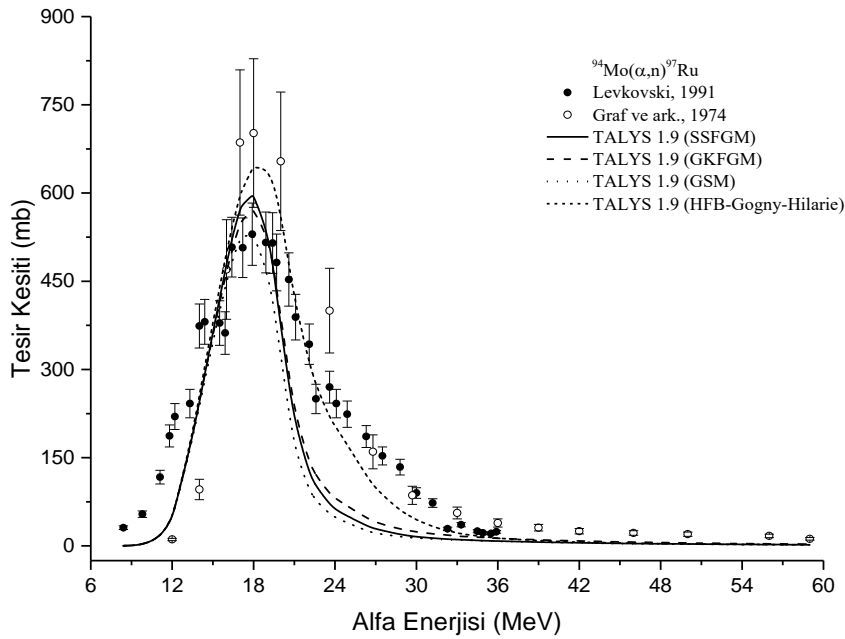
Şekil 1. $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.



Şekil 2. $^{49}\text{Ti}(\alpha, 2n)^{51}\text{Cr}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.

^{51}Cr radyoizotopunun ($\alpha, 2n$) reaksiyonu ile üretilmesine ait hesaplamaların sonuçları Şekil 2'de gösterilmiştir. Yaklaşık olarak 20-46 MeV gelme enerjili alfa parçacıkları ile tamamlanan hesaplamalar için enerji değerleri literatürde (Levkovski, 1991) mevcut olan değerler olarak seçilmiştir. Yaklaşık olarak 38 MeV alfa parçacığı enerjisi bölgesine kadar, fenomenolojik modeller birbirlerinden farklı ama deneysel verilerinkine benzer bir geometri oluşturabilecek

değerlerde sonuçlar üretmişlerken, mikroskobik seviye yoğunluğu modeli ancak 38 MeV enerji bölgesinden sonra diğer modeller ile uyum gösterebilmiştir. Tüm enerji aralığında; kullanılan tüm modeller deneysel değerlerden aşağıda sonuçlar üretmiş olmalarına rağmen, modeller arasında deneysel değerler ile en uyumlu sonucu üreten model görece varyans analizi hesaplamalarından da görüleceği üzere, GSM olmuştur.



Şekil 3. $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.

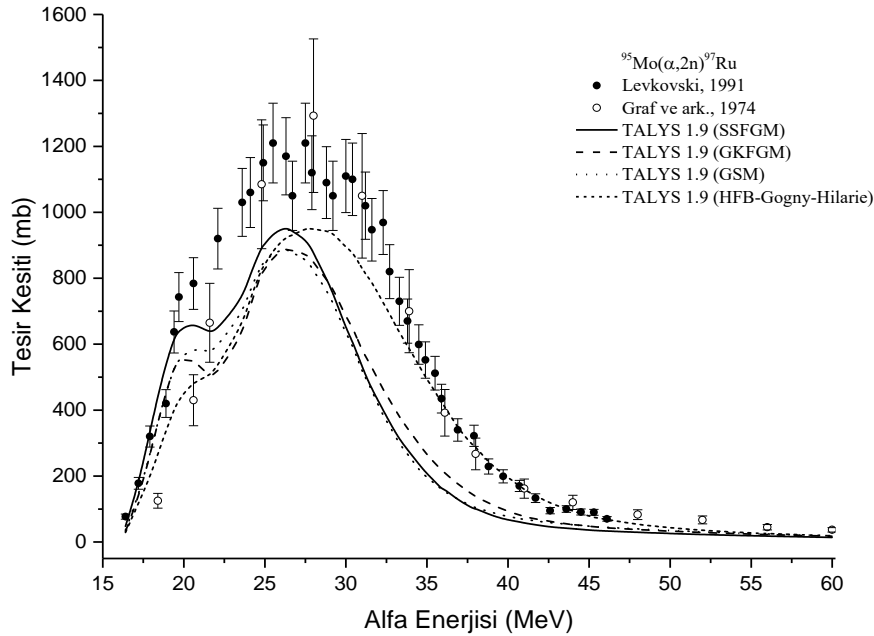
İncelenen bir diğer reaksiyon olan $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonuna ait farklı seviye yoğunluğu modelleri ile elde edilmiş olan teorik üretim tesir kesiti sonuçları, literatürde mevcut olan (Graf ve Münzel, 1974; Levkovski, 1991) veriler kullanılarak karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Teorik modeller ile elde edilen sonuçların, maksimum tesir kesiti değerinin gözlemlendiği pik bölgesinde farklılaşmakta olduğu ancak; deneysel verilerin hata payları düşünüldüğünde sonuçların deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir. 18 MeV alfa gelme enerjisinden sonra SSFGM, GKFGM ve GSM ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerin altında kalarak benzer bir harmoni oluşturmuşlardır. Mikroskobik seviye yoğunluğu

modeli ile elde edilen hesaplama sonuçlarının, tüm deneysel veriler ile diğer model sonuçlarına göre daha uyumlu olduğu hem Çizelge 1'deki görece varyans analizi sonuçlarından anlaşılabilen hem de özellikle 21-30 MeV alfa gelme enerjisi aralığında Şekil 3'de net şekilde görülmektedir.

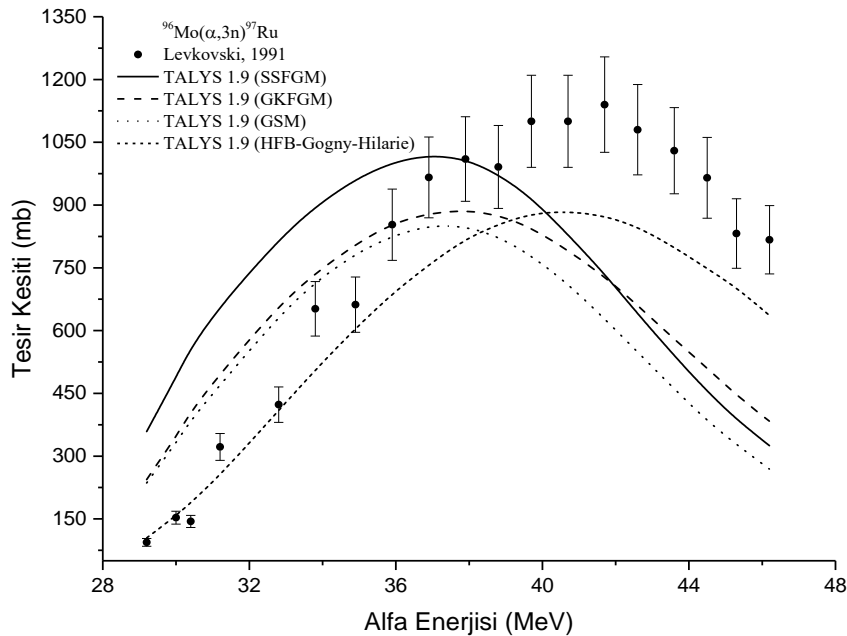
^{97}Ru üretiminde incelenen ikinci reaksiyon olan ve $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonu ile aynı literatürden elde edilmiş enerji aralığına göre gerçekleştirilen $^{95}\text{Mo}(\alpha, 2n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonuna ait hesaplamaların sonuçları, Şekil 4 ile gösterilmiştir. Deneysel verilerinkine benzer bir geometrinin elde edildiği görülen hesaplama sonuçlarında, mikroskobik seviye yoğunluğu modeli dışındaki modellerin sonuçlarının

yaklaşık olarak 23 MeV ve sonrasındaki tüm enerjilerde deneysel verileri aşağıdan takip ettikleri görülmektedir. Diğer reaksiyonlarda olduğu gibi, tüm enerji aralığı ve literatürden

alınan tüm deneysel veriler düşünülerek gerçekleştirilen göreceli varyans analizine göre, en uyumlu sonuçları mikroskobik seviye yoğunluğu modelinin ürettiği görülmektedir.



Şekil 4. $^{95}\text{Mo}(\alpha,2n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.



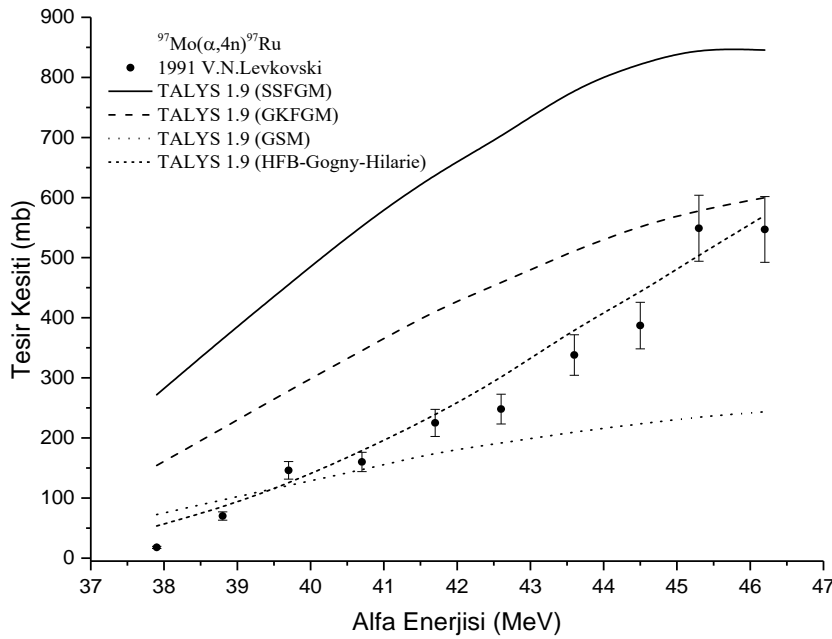
Şekil 5. $^{96}\text{Mo}(\alpha,3n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.

$^{96}\text{Mo}(\alpha,3n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonu, ^{97}Ru üretimi açısından bu çalışma kapsamında incelenen bir diğer reaksiyondur. Literatür verisine göre

(Levkovski, 1991); yaklaşık olarak 28-48 MeV enerji aralığında gerçekleştirilen hesaplamalarda, tüm teorik model sonuçlarının deneysel veriler ile

benzer geometrik yapı oluşturdukları Şekil 5’de gösterilmiştir. Buna rağmen, hem deneysel verilerin hem de tüm modellerin maksimum üretim tesir kesiti değerlerinin ve bu değerlerin elde edildiği alfa parçacığı enerji değerlerinin birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir. Yaklaşık 36 MeV enerjisine kadar olan bölgede, SSFGM, GKFGM ve GSM modelleri ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerin üzerinde,

sonrasında ise deneysel verilerin altında elde edilmiştir. Mikroskobik seviye yoğunluğu modeli ile elde edilen sonuçlar ise, yaklaşık olarak 32 MeV’den sonra sürekli deneysel verilerin altındaki değerlerdedir. Buna rağmen, deneysel veriler ile en uyumlu sonuçların mikroskobik seviye yoğunluğu modeli kullanılarak elde edilen hesaplamalar olduğu Çizelge 1’de gösterilen görece varyans sonuçlarından anlaşılmaktadır.



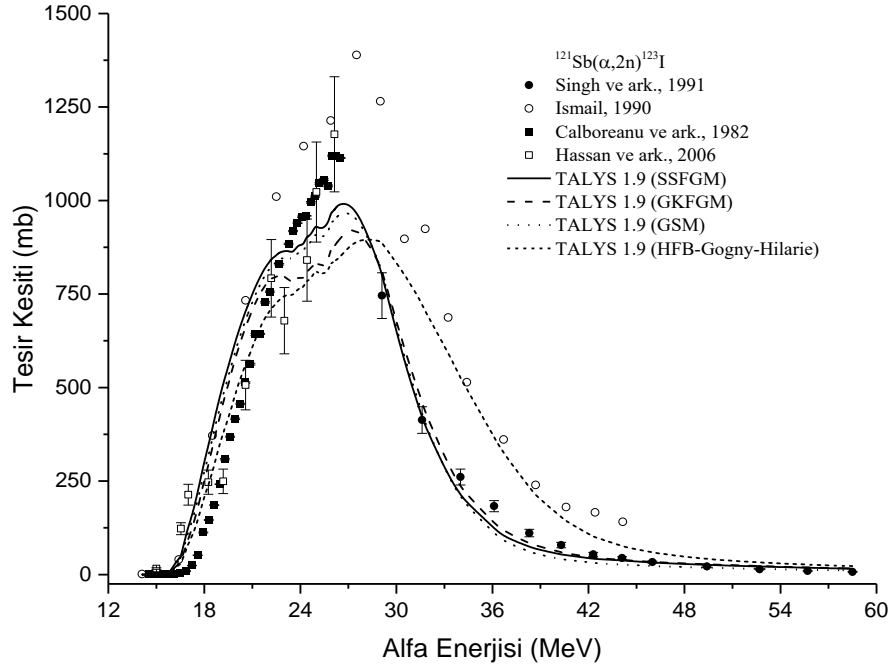
Şekil 6. $^{97}\text{Mo}(\alpha,4n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.

^{97}Ru üretim tesir kesiti hesaplamalarında seviye yoğunluğu modellerinin etkilerinin incelendiği bir diğer reaksiyon ise, $^{97}\text{Mo}(\alpha,4n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonudur. $^{96}\text{Mo}(\alpha,3n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonu ile aynı kaynaktan elde edilen değerlere göre $^{97}\text{Mo}(\alpha,4n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonu yaklaşık olarak 38-47 MeV alfa enerjisi aralığında incelenmiştir. SSFGM ve GKFGM modelleri ile deneysel verilerden daha yüksek tesir kesiti değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu reaksiyon için en uyumsuz modelin SSFGM olduğu hem Şekil 6’da verilen grafiksel karşılaştırmadan hem de Çizelge 1’de sunulan görece varyans hesabı sonuçlarından anlaşılmaktadır. Deneysel veriler ile en uyumlu model ise, mikroskobik seviye yoğunluğu modeli olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, seviye yoğunluğu modellerinin üretim tesir kesiti hesaplamalarına etkisinin incelendiği son reaksiyon olan $^{121}\text{Sb}(\alpha,2n)^{123}\text{I}$ ’a ait hesaplama sonuçları ile literatürden alınan (Hassan ve ark., 2006; Singh ve ark., 1991; Ismail, 1990; Calboreanu ve ark., 1982) deneysel verilere göre gerçekleştirilen hesaplama sonuçları Şekil 7’de karşılaştırılmıştır. Başlangıç enerjilerinden sonra; artan parçacık enerjisi ile arttığı görülen üretim tesir kesiti değerinde, deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının uyumlu yapısı maksimum pik bölgesinde korunmamış ve teorik modellerin tümü deneysel değerlerin altında olacak sonuçlar üretmişlerdir. Daha sonrasındaki bölgede ise, artan alfa parçacığı enerjisi ile SSFGM, GKFGM ve GSM Singh ve ark. (1991) tarafından elde

edilmiş deneysel verilere uyumlu değerler üretmişlerken, mikroskobik seviye yoğunluğu modeli ise Ismail (1990)'e uyumlu değerler üretmiştir. İncelenen tüm enerji aralığı göz önüne alındığında ise, deneysel verilerin tamamı ile en

uyumlu sonuçların mikroskobik seviye yoğunluğu modeli HFB-Gogny-Hilaire modeli ile elde edilmiş olduğu görece varyans analizi hesabı ile elde edilmiştir.



Şekil 7. $^{121}\text{Sb}(\alpha,2n)^{123}\text{I}$ reaksiyonunda seviye yoğunluğu modellerinin karşılaştırılması.

Çizelge 1. Görece varyans analizi sonuçları

Reaksiyon	SSFGM	GKFGM	GSM	HFB-Gogny-Hilaire
$^{48}\text{Ti}(\alpha,n)^{51}\text{Cr}$	1,1841817	1,1855629	1,1466451	1,1352588
$^{49}\text{Ti}(\alpha,2n)^{51}\text{Cr}$	0,5753504	0,4720941	0,4064546	0,7853569
$^{94}\text{Mo}(\alpha,n)^{97}\text{Ru}$	0,6392608	0,5705497	0,6610965	0,4801222
$^{95}\text{Mo}(\alpha,2n)^{97}\text{Ru}$	0,4826403	0,4346444	0,4674449	0,2192578
$^{96}\text{Mo}(\alpha,3n)^{97}\text{Ru}$	0,7498967	0,5059349	0,5306225	0,1794888
$^{97}\text{Mo}(\alpha,4n)^{97}\text{Ru}$	3,0254042	1,4571104	0,6075874	0,3113114
$^{121}\text{Sb}(\alpha,2n)^{123}\text{I}$	1,1095354	0,8684679	1,0015090	0,8125455

SONUÇ

Bu çalışmada, $^{48}\text{Ti}(\alpha,n)^{51}\text{Cr}$, $^{49}\text{Ti}(\alpha,2n)^{51}\text{Cr}$, $^{94}\text{Mo}(\alpha,n)^{97}\text{Ru}$, $^{95}\text{Mo}(\alpha,2n)^{97}\text{Ru}$, $^{96}\text{Mo}(\alpha,3n)^{97}\text{Ru}$, $^{97}\text{Mo}(\alpha,4n)^{97}\text{Ru}$ ve $^{121}\text{Sb}(\alpha,2n)^{123}\text{I}$ reaksiyon rotalarında medikal alanda kullanılan ^{51}Cr , ^{97}Ru ve ^{123}I radyoizotoplarının üretim tesir kesiti hesaplamaları SSFGM, GKFGM, GSM ve HFB-Gogny-Hilaire seviye yoğunluğu modelleri ile

gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular literatürde mevcut deneysel veriler ile görsel ve istatistik olarak karşılaştırılmıştır. $^{49}\text{Ti}(\alpha,2n)^{51}\text{Cr}$ reaksiyonu dışında incelenen reaksiyonlarda deneysel veriler ile en uyumlu sonuçların mikroskobik seviye yoğunluğu modeli ile elde edildiği görülmüştür. Bu reaksiyonda ise, en başarılı model GSM iken mikroskobik seviye

yoğunluğu modeli diğer modellere kıyasla deneysel veriler ile en uyumsuz sonuçları üretmiştir. ^{97}Ru üretim rotalarından ($\alpha, 2n$), ($\alpha, 3n$) ve ($\alpha, 4n$) ile ^{123}I üretim rotası olan ($\alpha, 2n$) reaksiyonlarında SSFGM, diğer modellere kıyasla deneysel veriler ile en az uyumlu sonuçları üreten model olarak tespit edilmiştir. $^{94}\text{Mo}(\alpha, n)^{97}\text{Ru}$ reaksiyonunda ise, tüm modeller arasında en az uyum GSM modeli sonuçlarında gözlenmiştir. İncelenen reaksiyonlarda; artan alfa parçacığı enerjisi ile görülen önce pik atması sonra yatay seyir sergileyen yapılar, modeller arasındaki farklılığın en belirgin oldukları bölgelerin pik atmasında maksimum üretim tesir kesitinin elde edildiği bölgelerde belirginleştiği görülmüştür. Medikal alanlarda kullanılan radyoizotoplar; insan hayatının daha konforlu ve sağlıklı şekilde sürdürülmesine yardımcı olmaktadır. Bu nedenle; deneysel çalışmaların gerçekleştirilemediği durumlarda teorik çalışmaların literatüre ve uygulama alanlarına sağlayacakları katkılar göz önünde bulundurularak bu çalışma gibi farklı teorik modeller ile gerçekleştirilecek çalışmaların sürdürülmesinin yararlı olacağı görüşü ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- Artun O, 2018. Calculation of Productions of PET Radioisotopes via Phenomenological Level Density Models, Radiation Physics and Chemistry, 149, 73-83.
- Aydın EG, Tel E, Kaplan A, Aydın A, 2008. Equilibrium and Pre-equilibrium Calculations of Neutron Production in Medium-Heavy Targets Irradiated by Protons up to 100 MeV, Annals of Nuclear Energy, 35(12), 2306-2312.
- Aydın A, Pekdoğan H, Kaplan A, Sarpun İH, Tel E, Demir B, 2015. Comparison of Level Density Models for the $^{60,61,62,64}\text{Ni}(p, n)$ Reactions of Structural Fusion Material Nickel from Threshold to 30 MeV, Journal of Fusion Energy, 34(5), 1105-1108.
- Aydın A, Sarpun İH, Kaplan A, Tel E, 2013. Calculations of Double-Differential Deuteron Emission Cross Sections at 62 MeV Proton Induced Reactions, Journal of Fusion Energy, 32(3), 378-381.
- Aydın A, Sarpun İH, Kaplan A, 2014. Calculations of Double-Differential Triton Emission Cross Sections at 62 MeV Proton Induced Reactions, Physics of Atomic Nuclei, 77(3), 321-324.
- Aydın A, Tel E, Kaplan A, 2008. Calculation of 14-15 MeV (n,d) Reaction Cross Sections Using Newly Evaluated Empirical and Semi-Empirical Systematics, Journal of Fusion Energy, 27(4), 308-313.
- Aydın A, Tel E, Pekdoğan H, Kaplan A, 2012. Nuclear Model Calculations on the Production of $^{125,123}\text{Xe}$ and $^{133,131,129,128}\text{Ba}$ Radioisotopes, Physics of Atomic Nuclei. 75(3), 310-314.
- Aydın EG, Tel E, Kaplan A, Aydın A, 2008. New Calculations of Excitation Functions of Some Positron Emitting and Single Photon Emitting Radioisotopes, Kerntechnik. 73(4), 184-189.
- Baba H, 1970. A Shell-Model Nuclear Level Density, Nuclear Physics A, 159(2), 625-641.
- Baglin CM, Norman EB, Larimer R-M, Rech GA, 2005. Measurement of $^{107}\text{Ag}(\alpha, \gamma)^{111}\text{In}$ Cross Sections. AIP Conference Proceedings 769, 1370.
- Bucurescu D, Egidy T, 2015. Nuclear Level Density Predictions, EPJ Web of Conferences 93, 06003.
- Büyükuslu H, Kaplan A, Tel E, Yıldırım G, Aydın A, 2010. Production Cross Sections of Medical $^{110,111}\text{In}$ Radioisotopes, Kerntechnik 75 (3) 103-108.
- Calboreanu A, Pencea C, Salagean O, 1982. The Effect of Gamma De-Excitation Competition on the (α, n) and ($\alpha, 2n$) Reactions on Gold and Antimony. Nuclear Physics A, 383(2), 251-263.

- Capote R, Herman M, Obložinský P, Young PG, Goriely S, Belgia T, Ignatyuk AV, Koning AJ, Hilaire S, Plujko VA, Avrigeanu M, Bersillon O, Chadwick MB, Fukahori T, Ge Z, Yinlu H, Kailas S, Kopecky J, Maslov VM, Reffo G, Sin M, Soukhovitskii ESh, Talou P, 2009. RIPL–Reference Input Parameter Library for Calculation of Nuclear Reactions and Nuclear Data Evaluations. Nuclear Data Sheets, 110 (12), 3107–3214.
- Chang CN, Kent JJ, Morgan JF, Blatt SL, 1973. Total Cross Section Measurements by X-ray Detection of Electron-Capture Residual Activity. Nuclear Instruments and Methods, 109(2), 327–331.
- Das T, Pillai MRA, 2013. Options to Meet the Future Global Demand of Radionuclides for Radionuclide Therapy. Nuclear Medicine and Biology, 40, 23-32.
- Dilg W, Schantl W, Vonach H, Uhl M, 1973. Level Density Parameters for the Back-Shifted Fermi Gas Model in the Mass Range $40 < A < 250$. Nuclear Physics A, 217, 269-298.
- Fermi E, 1926. Zur Quantelung des Idealen Einatomigen Gases, Zeitschrift für Physik, 36(11-12), 902-912.
- Gilbert A, Cameron AGW, 1965. A Composite Nuclear-Level Density Formula with Shell Corrections. Canadian Journal of Physics, 43, 1446-1496.
- Graf HP, Münzel H, 1974. Excitation Functions for α -particle Reactions With Molybdenum Isotopes. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 36(12), 3647–3657.
- Hassan KF, Qaim SM, Saleh ZA, Coenen HH, 2006. Alpha-Particle Induced Reactions on ^{nat}Sb and ^{121}Sb with Particular Reference to the Production of the Medically Interesting Radionuclide ^{124}I . Applied Radiation and Isotopes, 64(1), 101–109.
- Hilaire S, Girod M, Goriely S, Koning AJ, 2012. Temperature-Dependent Combinatorial Level Densities with the D1M Gogny Force, Physical Review C 86(6), (2012) 064317(1)- 064317(10).
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2001. Charged Particle Cross-Section Database for Medical Radioisotope Production: Diagnostic Radioisotopes and Monitor Reactions, IAEA-TECDOC-1211, Austria.
- Ignatyuk AV, Istekov KK, Smirenkin GN, 1979. The Role of Collective Effects in the Systematics of Nuclear Level Densities, Yadernaja Fizika 29(4), 875-883.
- Ignatyuk, AV, Smirenkin GN, Tishin AS, 1975. Phenomenological Description of the Energy Dependence of the Level Density Parameter, Yadernaja Fizika 21(3), 485-490.
- Ismail M, 1990. Measurement and Analysis of the Excitation Function for Alpha-Induced Reactions on Ga and Sb Isotopes. Physical Review C, 41(1), 87–108.
- Kaplan A, 2013. Investigation of Neutron-Production Cross Sections of the Structural Fusion Material ^{181}Ta for (α, xn) Reactions up to 150 MeV Energy, Journal of Fusion Energy, 32(3), 382-388.
- Kaplan A, Özdoğan H, Aydın A, Tel E, 2013a. Photo-neutron Cross Section Calculations of Several Structural Fusion Materials, Journal of Fusion Energy 32 (3), 344-349.
- Kaplan A, Özdoğan H, Aydın A, Tel E, 2013b. Deuteron-Induced Cross Section Calculations of Some Structural Fusion Materials, Journal of Fusion Energy 32 (1), 97-102.
- Kaplan A, Özdoğan H, Aydın A, Tel E, 2013c. Photo-neutron Cross Section Calculations of Several Structural Fusion Materials, Journal of Fusion Energy, 32(4), 431-436.

- Kaplan A, Özdoğan H, Aydın A, Tel E, 2014. Photo-Neutron Cross-Section Calculations of $^{142,143,144,145,146,150}\text{Nd}$ Rare-Earth Isotopes for (g,n) Reaction, *Phys. Atom Nucl.* 77 (11), 1371-1377.
- Koning A, Hilaire S, Goriely S, 2017. TALYS–1.8 A Nuclear Reaction Program, User Manual, 1st ed. 21 December 2017, NRG, The Netherlands.
- Koning AJ, Hilaire S, Goriely S, 2008. Global and Local Level Density Models, *Nuclear Physics A* 810(1-4), 13-76.
- Kurenkovb VN, Luneva VP, Shubina YN, 1999. Evaluation of Calculation Methods for Excitation Functions for Production of Radioisotopes of Iodine, Thallium and Other Elements, *Applied Radiation and Isotopes*, 50(3), 541-549.
- Levkovski VN, 1991. Act.Cs. By Protons and Alphas, Cross Sections of Medium Mass Nuclide Activation ($A=40-100$) by Medium Energy Protons and Alpha-Particles ($E=10-50$ MeV), Moskova.
- Morton AJ, Tims SG, Scott AF, Hansper VY, Tingwell CIW, Sargood DG, 1992. The $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ and $^{48}\text{Ti}(\alpha, p)^{51}\text{V}$ Cross Sections. *Nuclear Physics A*, 537(1–2), 167–182.
- Nichols AL, Qaim, SM, Noy RC, 2011. Intermediate-term Nuclear Data Needs for Medical Applications: Cross Sections and Decay Data, INDC(NDS)-0596, Austria.
- Oprea A, Glodariu T, Filipescu D, Gheorghe I, Mitu A, Boromiza M, Bucurescu D, Costache C, Cata-Danil I, Florea N, Ghita DG, Ionescu A, Marginean N, Marginean R, Mihai C, Mihai R, Negret A, Nita C, Olacel A, Pascu S, Sotty C, Suvaila R, Stan L, Stroe L, Serban A, Stiru I, Toma S, Turturica A, Ujeniuc S, 2017. Absolute Cross Sections of the $^{86}\text{Sr}(\alpha, n)^{89}\text{Zr}$ Reaction at Energies of Astrophysical Interest. *EPJ Web of Conferences*, 146, 1016.
- Özdoğan H, 2019. Theoretical Calculations of Production Cross–Sections for the ^{201}Pb , ^{111}In , ^{18}F and ^{11}C Radioisotopes at Proton Induced Reactions, *Applied Radiation and Isotopes*, 143, 1-5.
- Özdoğan H, Şekerci M, Kaplan A, 2019a. A new developed semi-empirical formula for the (a,p) reaction cross-section at 19 ± 1 MeV, *Modern Physics Letters A* 34(6), 1950044-1 - 1950044-9.
- Özdoğan H, Şekerci M, Kaplan A, 2019b. Investigation of Gamma Strength Functions and Level Density Models Effects on Photon Induced Reaction Cross–Section Calculations for the Fusion Structural Materials $^{46,50}\text{Ti}$, ^{51}V , ^{58}Ni and ^{63}Cu , *Applied Radiation and Isotopes*, 143, 6-10.
- Özdoğan H, Şekerci M, Sarpün İH, Kaplan A, 2018. Investigation of Level Density Parameter Effects on (p,n) and (p,2n) Reaction Cross–Sections for the Fusion Structural Materials ^{48}Ti , ^{63}Cu and ^{90}Zr , *Applied Radiation and Isotopes*, 140, 29-34.
- Sahan M, Tel E, Sahan H, Kara A, Aydın A, Kaplan A, Sarpun İH, Demir B, Akca S, Yıldız E, 2015. Calculations of Double-Differential Neutron Emission Cross Sections for ^9Be Target Nucleus at 14.2 MeV Neutron Energy, *J. Fusion Energ.* 34 (3), 493-499.
- Sarpün İH, Aydın A, Kaplan A, Koca H, Tel E, 2014. Comparison of Fission Barrier and Level Density Models in (a,f) Reactions of Some Heavy Nuclei, *Annals of Nuclear Energy*, 70, 175-179.
- Sarpün İH, Yalım HA, Ünal R, Oruncak B, Aydın A, Kaplan A, Tel E, 2010. Determination of (n,2n) Reaction Cross Sections for Some Nuclei with Asymmetry Parameter, *Journal of Fusion Energy*, 29(4) 387-394.

- Singh BP, Bhardwaj HD, Prasad R, 1991. A Study of Pre-Equilibrium Emission in α -Induced Reactions on $^{121,123}\text{Sb}$. Canadian Journal of Physics, 69(11), 1376–1382.
- Tárkányi FT, Ignatyuk AV, Hermanne A, Capote R, Carlson BV, Engle JW, Kellett MA, Kibedi T, Kim GN, Kondev FG, Hussain M, Lebeda O, Luca A, Nagai Y, Naik H, Nichols AL, Nortier FM, Suryanarayana SV, Takács S, Verpelli M, 2018. Recommended Nuclear Data For Medical Radioisotope Production: Diagnostic Gamma Emitters. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 319(2), 487–531.
- Tel E, Aydın EG, Kaplan A, Aydın A, 2009. New Calculations of Cyclotron Production Cross Sections of Some Positron Emitting Radioisotopes in Proton Induced Reactions, Indian Journal of Physics, 83(2), 193-212.
- Tel E, Sahan M, Aydın A, Sahan H, Uğur FA, Kaplan A, 2011. The Newly Calculations of Production Cross Sections for Some Positron Emitting and Single Photon Emitting Radioisotopes in Proton Cyclotrons, InTech - Radioisotopes - Applications in Physical Sciences, pp. 141-154.
- Vonach H, Haight R, Winkler G, 1983. (α, n) and Total α -Reaction Cross Sections for ^{48}Ti and ^{51}V . Physical Review C, 28(6), 2278–2285.
- Yalım HA, Aydın A, Sarpün İH, Ünal R, Oruncak B, Kaplan A, Tel E, 2010. Investigation of Nucleon Mean Free Path Dependence in Tritium Emission Spectra Produced by Proton Induced Reactions at 62 MeV, Journal of Fusion Energy 29 (1) 55-61.
- Yeong CH, Cheng M, Ng KH, 2014. Therapeutic Radionuclides in Nuclear Medicine: Current and Future Prospects. Journal of Zhejiang University Science B, 15, 845- 863.
- Yalçın C, 2017. İnce Katman Aktivasyon Yöntemi için $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ Reaksiyon Tesir Kesiti Hesabı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17, 432-439.
- Yiğit M, 2017. Investigating the (p,n) Excitation Functions on $^{104-106,108,110}\text{Pd}$ İsootopes, Applied Radiation and Isotopes, 139, 151-158.
- Yiğit M, 2018a. Analysis of Cross Sections of (n,t) Nuclear Reaction using Different Empirical Formulae and Level Density Models, Applied Radiation and Isotopes, 139, 151-158.
- Yiğit M, 2018b. A Review of (n,p) and (n,a) Nuclear Cross Sections on Palladium Nuclei Using Different Level Density Models and Empirical Formulas, Applied Radiation and Isotopes, 140, 355-362.
- Zerkin VV, Pritychenko B, 2018. The Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR): Extended Computer Database and Web Retrieval System, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 888, 31-43.

İkinci Mertebeden Lineer Diferansiyel Denklemlerin Runge-Kutta, Kuvvet Serisi ve Laplace Dönüşümü Yöntemleri ile Mathematica'da Çözümü

Halil MUTUK^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada mühendislik ve fen bilimleri alanlarındaki uygulamalarda sıkça yer bulan ikinci mertebeden lineer diferansiyel denklemlerin Runge-Kutta, Kuvvet Serisi ve Laplace Dönüşümü Yöntemleri ile çözümü ele alınmıştır. Bu yöntemlerin kısa bir özeti verildikten sonra Mathematica programlama dilinde algoritmalar oluşturularak örnek problemlerin çözümü yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Runge-Kutta Yöntemi, Kuvvet Serisi Yöntemi, Laplace Dönüşümü Yöntemi, Mathematica

Solutions of Second Order Linear Differential Equations via Runge-Kutta, Power Series and Laplace Transformation in Mathematica

ABSTRACT: In this work, solutions of second order linear differential equations which frequently appears in science and engineering fields are given via Runge-Kutta, Power Series and Laplace Transformation methods. After giving short introductions about these methods, some problems are solved with the related algorithms in Mathematica software.

Keywords: Runge-Kutta Method, Power Series Method, Laplace Transformation Method, Mathematica

¹ Halil MUTUK (Orcid ID: 0000-0002-6794-0879), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Halil MUTUK, e-posta: halilmutuk@gmail.com

GİRİŞ

Teknolojinin gelişimiyle birlikte hayatımıza giren bilgisayarlar yaşamımızı doğrudan etkileyen araçlar olmuştur. Veri depolama ve bilgi işleme gibi süreçlerde sahip olduğu üstün özellikler sayesinde her yaşta insanın kullanımına açık olan bilgisayarlar, fen ve mühendislik alanında neredeyse vazgeçilmezdir.

Tipik bir bilgisayar aşağıdaki şu işlemleri gerçekleştirir:

Girdi işlemleri: Bilgisayara verilerin girilmesi bu aşamada olur. Konuya uygun olarak istenilen bilgiler/veriler bilgisayara girilebilir.

Aritmetik işlemler: Dört işlemi (çarpma, bölme, toplama, çıkarma) ve bunlarla ilintili olan işlemleri insana kıyasla daha hızlı bir şekilde yaparlar.

Çıktı işlemleri: Bilgisayara girilen verilerin/bilgilerin kullanılabilir hale gelmesi işlemidir.

Depolama işlemleri: Bilgisayarlar üstün depolama özelliğiyle ihtiyaç halinde veya sonradan kullanmak üzere programları/verileri/bilgileri depolar.

Altmışlı yıllardan itibaren bilgisayarların ortaya çıkması ile bilginin dijitalleşmesi söz konusu olmuştur. Gelişmiş ülkeler bilginin dijitalleşmesinin önemine varmış ve Bilgi ve İletişim Teknolojileri (BİT) olarak adlandırabilecek bilgi teknolojilerini sınıflara sokmaya ve öğretme-öğrenme etkinliklerine uyarlamaya çalışmışlardır (Şen ve Akdeniz, 2017). Bu süreç halen devam etmekle birlikte ülkemizin de arasında bulunduğu gelişmekte olan ülkeler, bu süreci uygulamaya çalışmaktadır.

Baş döndürücü bir gelişime sahip olan bilgisayarlar fen ve mühendislik alanlarında sıkça kullanılmasıyla birlikte özellikle eğitimle bütünleşmesi eğitici ve öğrenciler açısından son derece faydalıdır. Bilgisayar destekli eğitimle öğretmen-öğrenci etkileşimi, bilişsel ve öğretme süreçleri, öğretim yöntem ve ilkeleri ve uygulama alanı gibi temel süreçler çağın gerektirdiği

normlara uygun hale getirilebilir (Gürkaynak, 2015).

Bilgisayar Destekli Eğitim (BDE), bilgisayar ve ilişkili araçların dersteki bir konu veya kavramı öğrencilere öğretmek veya öğrenileni uygulama yoluyla pekiştirmek olarak tanımlanabilir (Şen ve Akdeniz, 2017). Bu yolla eğitimcilerin sınıf ortamında yapamayacağı bazı öğretme aktivitelerinin bilgisayar ortamında yapılması sağlanır. Örneğin matematik derslerinde üç boyutlu şekillerin veya bazı grafiklerin tahtaya elle çizilmesi zor olabilir. İlgili matematik yazılımları ile bu işlem çok daha kısa ve etkin bir biçimde yapılabilir.

Birçok yazılım sembolik hesaplama ile matematiksel işlemleri yapmak üzere piyasaya sürülmüştür. Matlab, Maple ve Mathematica bunlardan akla gelen ilk örneklerdir. Dilimizde Matlab ve Maple ile ilgili kaydedeğer sayıda kitap bulunurken Mathematica ile ilgili çok fazla kitap bulunmamaktadır (Çınar ve Çalışkan, 1995; Çınar, 2000; Sınıksıran ve Aktütün, 2009). Mathematica, matematiksel, cebirsel ve sembolik hesaplamalar yapan genel bir sistemdir. Sembolik bir dil olduğundan veri girişi kolaydır. Mathematica ile türev, integral, denklem çözümleri, diferansiyel denklem çözümleri, matris işlemleri, grafik çizimleri vb. bir çok işlem rahatlıkla yapılabilir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde Mathematica'da yer alan diferansiyel denklem komutları tanıtılacak ve bir kaç örnekle pekiştirilecektir. Üçüncü bölümde bazı ikinci dereceden lineer diferansiyel denklemlerin Runge-Kutta, Seri Açılımı ve Laplace Dönüşümü ile çözümleri verilecektir. Üçüncü ve son bölümde bu sonuçlar tartışılacaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Diferansiyel denklemler fen ve mühendislikteki birçok olgunun matematiksel olarak modellenmesinde kullanılırlar. Bu diferansiyel denklemlerin çözümleri Laplace dönüşümünde olduğu gibi bazen doğrudan yapılabilen, bazen de sayısal yöntemlere

ihtiyaç duyulmaktadır. Euler, Runge-Kutta, Seri Açılımı ile çözümlene sayısal yöntemlere verilebilecek ilk örneklerdir.

Mathematica'da yer alan DSolve komutu verilen diferansiyel denklemi çözer:

? DSolve

DSolve[eqn, y, x] solves a differential equation for the function y, with independent variable x.
 DSolve[eqn, y, {x, xmin, xmax}] solves a differential equation for x between xmin and xmax.
 DSolve[{eqn1, eqn2, ...}, {y1, y2, ...}, ...] solves a list of differential equations.
 DSolve[eqn, y, {x1, x2, ...}] solves a partial differential equation. >>

Şekil 1. Mathematica'da yerleşik DSolve komutu işlevleri

Şekil 1'den de görüleceği üzere Mathematica diferansiyel denklemi doğrudan çözebileceği gibi belirli bir x aralığında da çözebilir. Buna ek olarak birden fazla diferansiyel denklemi de aynı anda çözebilir. Şekildeki son satır kısmi diferansiyel

denklemlerin çözümünü göstermektedir. Örnek bir uygulama olarak

$$\frac{dy}{dx} = xy + x \quad (1)$$

diferansiyel denkleminin Mathematica'da çözümü Şekil 2'de gösterilmiştir:

```
DSolve[y'[x] == x*y[x] + x, y[x], x]
{{y[x] -> -1 + e^(x^2/2) C[1]}}
```

Şekil 2. Mathematica'da örnek bir diferansiyel denklem çözümü

Mathematica'da yer alan NDSolve komutu verilen diferansiyel denklemin belli sayısal

değerler altında çözer. Şekil 3'te NDSolve komutunun işlevi görülmektedir.

? NDSolve

NDSolve[eqns, u, {x, xmin, xmax}] finds a numerical solution to the ordinary differential equations eqns for the function u with the independent variable x in the range xmin to xmax.
 NDSolve[eqns, u, {x, xmin, xmax}, {y, ymin, ymax}] solves the partial differential equations eqns over a rectangular region.
 NDSolve[eqns, u, {x, y} ∈ Ω] solves the partial differential equations eqns over the region Ω.
 NDSolve[eqns, u, {t, tmin, tmax}, {x, y} ∈ Ω] solves the time-dependent partial differential equations eqns over the region Ω.
 NDSolve[eqns, {u1, u2, ...}, ...] solves for the functions ui. >>

Şekil 3. Mathematica'da yerleşik NDSolve komutu işlevleri

İlk satırda *eqns* adı altında Mathematica'ya verilen diferansiyel denklem $u = u(x)$ fonksiyonu olarak belirli bir x aralığında çözer. Diğer satırdaki komutlar bu çalışmanın kapsamı dışındadır. Örneğin diferansiyel denklemler

dersinde sıkça karşılaşılan başlangıç şartlı $\frac{dy}{dx} = f(x, y), y(x_0) = y_0$ diferansiyel denkleminin Mathematica'daki gösterimi Şekil 4'te gösterilmiştir.

```
NDSolve[{y'[x] == f[y[x], x], y[x0] == y0}, y[x], {x, xmin, xmax}]
```

Şekil 4. Mathematica'da NDSolve komutu ile diferansiyel denklem çözüm komutu

Bir örnek olması açısından

$$\frac{dy}{dx} = xy + x, \quad y(0) = 1, \quad 0 < x < 1 \quad (2)$$

diferansiyel denklemini çözelim:

```
NDSolve[{y'[x] == x*y[x] + x, y[0] == 1}, y[x], {x, 0, 1}]
```


```
{{y[x] -> InterpolatingFunction[ Domain: {{0., 1.}} Output: scalar][x]}}
```

Şekil 5. Mathematica'da NDSolve komutu ile diferansiyel denklem çözüm komutu

Şekil 5'te yer alan InterpolatingFunction komutu $y(x)$ fonksiyonuna $0 < x < 1$

bölgesinde yaklaşık bir değer sağlar. Sayısal bir çözüm elde etmek için şu işlem yapılmalıdır:

```
cozum = NDSolve[{y'[x] == x*y[x] + x, y[0] == 1}, y[x], {x, 0, 1}]
```

```
{{y[x] -> InterpolatingFunction[ Domain: {{0., 1.}} Output: scalar][x]}}
```

```
cozum /. x -> 1
```

```
{{y[1] -> 2.29744}}
```

Şekil 6. (2) denkleminin $x = 1$ 'de yaklaşık çözümü

Verilen diferansiyel denklem, *cozum* olarak adlandırdıktan sonra $x = 1$ noktasında yaklaşık çözüm elde edilmiştir.

Mathematica'nın sahip olduğu bu yerleşik komutlar sayısal hesap yapmayı büyük ölçüde kolaylaştırır. Sembolik bir dil olduğundan veri girişinin kolay olduğu daha önce belirtilmişti.

Bununla birlikte Mathematica programlama açısından da uygun bir dildir. Problem çözümü için sahip olduğunuz algoritma doğru bir şekilde Mathematica'ya girildiğinde Mathematica size çözümü verecektir. Yerleşik komutlar hazır bulunuşluk açısından yararlı gözükse de öğrencilerin, öğretmenlerin ve akademisyenlerin

ilgili problemler için bir algoritma oluşturup bunu bilgisayar diline dönüştürmesi önemlidir.

İkinci mertebeden diferansiyel denklemler lineer ve lineer olmayan olarak ikiye ayrılabilirler. Genellikle lineer diferansiyel denklemlerin çözümleri analitik olarak

yapılabilmektedir. Lineer olmayan denklemlerin analitik çözümlerini bulmak neredeyse imkansızdır. Bu tip denklemler sayısal yöntemlerle çözülebilmektedir. Bu sayısal yöntemler lineer denklemlerin çözümleri için de uygulanabilir.

$$\frac{d^2y}{dx^2} + P(x)\frac{dy}{dx} + Q(x)y = R(x) \quad (3)$$

şeklindeki ikinci mertebeden diferansiyel denklemler $R(x) = 0$ olması durumunda homojen, aksi halde homojen olmayan denklem olarak adlandırılır. $P(x)$ ve $Q(x)$ katsayıları değişken olabileceği gibi sabit de olabilir.

Runge-Kutta Yöntemi

$$\frac{d^2y}{dx^2} = f(y', y, x) \quad (4)$$

$$y(x_0) = y_0, \quad y(x_1) = y_1$$

başlangıç değer problemi Runge-Kutta yöntemi ile çözülebilir. Runge-Kutta yöntemleri ikinci dereceden, üçüncü dereceden, dördüncü dereceden ve daha yüksek derecelerden oluşabilmektedir. Bu yöntemlerde Taylor serisi

açılımı veya Euler yöntemindeki gibi fonksiyonun türevlerine gerek yoktur. Ele alınan alt aralıklardaki seçilen noktalarda fonksiyonun değerleri kullanılır (Akın, 1998).

$$y_{n+1} = y_n + c_1 hf(x_n, y_n) + c_2 hf(x_n + ah, y_n + bk_1) \quad (5)$$

indirgeme bağıntısı ele alınsın. Bu bağıntıda yer alan h adım miktarı olup, c_1, c_2, a, b sabitleri Taylor algoritması ile uyumlu olacak şekilde

hesaplanması gerekli olan sabitlerdir. (x_n, y_n) komşuluğunda Taylor açılımı yazılırsa

$$\begin{aligned} y(x_{n+1}) &= y(x_n) + hy'(x_n) + \frac{h^2}{2}y''(x_n) + \frac{h^3}{3}y'''(x_n) \\ &= y(x_n) + hf(x_n, y_n) + \frac{h^2}{2}(f_x(x_n, y_n) + f(x_n, y_n)f_y(x_n, y_n)) + \\ &\frac{h^3}{6} \left[f_{xx}(x_n, y_n) + 2f(x_n, y_n)f_{xy}(x_n, y_n) + f_{yy}(x_n, y_n)f^2(x_n, y_n) \right] + O(h^4) \\ &:= y(x_n) + hf(x_n, y_n) + \frac{h^2}{2}(f_x + ff_y)|_{(x_n, y_n)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$+\frac{h^3}{6}(f_{xx} + 2ff_{xy} + f_{yy}f^2 + f_xf_y + f_y^2f) + O(h^4)$$

elde edilir (Akın, 1998). (5) nolu ifadede yer alan $f(x_n + ah, y_n + bk_1)$ yerine iki değişkenli fonksiyonların Taylor açılımı kullanılarak

$$\begin{aligned} f(x_n + ah, y_n + bk_1) &= f(x_n, y_n) + ahf_x + bk_1f_y + \frac{a^2h^2}{2}f_{xx} + ahbk_1 + f(x, y) \\ &+ \frac{b^2k_1^2}{2}f_{yy} + O(h^3) \end{aligned} \quad (7)$$

yazılabilir. Böylece (5) nolu ifade

$$y_{n+1} = y_n + (c_1 + c_2)hf + c_2h^2(af_x + bff_y) + c_2h^3\left(\frac{a^2}{2}f_{xx} + abff_{xy} + \frac{b^2}{2}f_{yy}\right) + O(h^4) \quad (8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu son ifade (6) nolu eşitlikte yer alan h ve h^2 'nin katsayıları ile eşitlenirse

$$\begin{aligned} c_1 + c_2 &= 1 \\ ac_2 &= bc_2 = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

bulunur. Bu sistemde üç denklem yer almasına rağmen dört bilinmeyen vardır bundan dolayı bilinmeyenlerden birinin keyfi seçimi halinde sistem çözülebilir. Bu çözümlerden bir tanesi $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$, $a = b = 1$ 'dir. Böylece (5) nolu yaklaşım formülü

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2}[f(x_n, y_n) + f(x_n + h, y_n + hf(x_n, y_n))] \quad (10)$$

halini alır (Akın, 1998).

h adım aralığı olmak üzere 4. Mertebeden Runge-Kutta yöntemi şu şekildedir:

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_n, y_n) \\ k_2 &= hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\ k_3 &= hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \\ k_4 &= hf(x_n + h, y_n + k_3) \\ y_{n+1} &\cong y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \end{aligned} \quad (11)$$

Formüllerden de dikkat edileceği üzere her adımda $f(x, y)$ fonksiyonu hesaplanır ve bu değer bir sonraki adımda kullanılarak yeni değer elde edilir. Bu tip işlemler Mathematica'da NestList komutu ile yapılır. Şekil 7'de bu komutun işlevi görülmektedir.

? NestList

NestList[f, expr, n] gives a list of the results of applying f to expr 0 through n times. >>

Şekil 7. NestList komutu işlevi

NestList komutu f olarak tanıttığınız ifadeyi $expr$ olarak adlandırılan açıklama ifadesine n defa uygular. Şekil 8'de bir örnek gösterilmiştir.

```
NestList[f, x, 5]
{x, f[x], f[f[x]], f[f[f[x]]], f[f[f[f[x]]]], f[f[f[f[f[x]]]]]}
```

Şekil 8. x ifadesine f 'nin 5 kez uygulanması

Runge-Kutta yöntemini ikinci mertebeden diferansiyel denklemlere uygulamak için öncelikle diferansiyel denklemin iki tane birinci mertebeden diferansiyel denklem haline getirmek gerekir. İkinci mertebeden lineer bir diferansiyel denklem merite indirme yöntemi uygulanarak birinci mertebeden iki tane diferansiyel denkleme dönüştürülebilir. $y'' = f(x, y, y')$ diferansiyel denkleminde $y' = z$ tanımlaması yapılırsa

$$y'' = z' = f(x, y, z) \quad (12)$$

elde edilir. Buradan hareketle

$$\begin{aligned} y' &= z = g(x, y, z) \\ z' &= f(x, y, z) \end{aligned} \quad (13)$$

denklem sistemi elde edilebilir.

Bu denklemler için Runge-Kutta formülleri şu şekli alır:

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_n, y_n, z_n) \\ k_2 &= hf(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1, z_n + \frac{1}{2}m_1) \\ k_3 &= hf(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2, z_n + \frac{1}{2}m_2) \\ k_4 &= hf(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + k_3, z_n + m_3) \\ y_{n+1} &\cong y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} m_1 &= hg(x_n, y_n, z_n) \\ m_2 &= hg(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1, z_n + \frac{1}{2}m_1) \\ m_3 &= hg(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2, z_n + \frac{1}{2}m_2) \\ m_4 &= hg(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + k_3, z_n + m_3) \\ z_{n+1} &\cong z_n + \frac{1}{6}(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4). \end{aligned} \quad (15)$$

Runge-Kutta yönteminin bir uygulaması için hem fiziksel olarak hem de mühendislik alanında önemli bir yere sahip olan kütle-yay sistemini tanımlayan diferansiyel denklem ele alınabilir. Kütle-yay sistemini temsil eden

$$y'' + 2y = 0, \quad y(0) = 0, \quad y'(0) = 2 \quad (16)$$

örnek bir diferansiyel denklem ele alınsın (Boyce ve DiPirima, 2001). Bu denklem iki tane birinci mertebeden diferansiyel denklem haline getirilebilir:

$$y' = z, \quad z' + 2y = 0; \quad y_0 = 0, \quad z_0 = 2 \quad (17)$$

Yöntemin programı ve sonucu Şekil 9'da görülmektedir.

```

In[1]:= {xsifir, ysifir, zsifir, xn} = {0, 0, 2, 1};
h = 0.1;
adim = IntegerPart[(xn - xsifir) / h];
f[x_, y_, z_] := z
g[x_, y_, z_] := -2*y
k1[x_, y_, z_] := h*f[x, y, z]
k2[x_, y_, z_] := h*f[x + h/2, y + (k1[x, y, z] / 2), z + (m1[x, y, z] / 2)]
k3[x_, y_, z_] := h*f[x + h/2, y + (k2[x, y, z] / 2), z + (m2[x, y, z] / 2)]
k4[x_, y_, z_] := h*f[x + h, y + k3[x, y, z], z + m3[x, y, z]]
m1[x_, y_, z_] := h*g[x, y, z]
m2[x_, y_, z_] := h*g[x + h/2, y + (k1[x, y, z] / 2), z + (m1[x, y, z] / 2)]
m3[x_, y_, z_] := h*g[x + h/2, y + (k2[x, y, z] / 2), z + (m2[x, y, z] / 2)]
m4[x_, y_, z_] := h*g[x + h, y + k3[x, y, z], z + m3[x, y, z]]
rungekutta[{x_, y_, z_}] :=
  {x + h, y +
    1/6 * (k1[x, y, z] + 2*k2[x, y, z] + 2*k3[x, y, z] + k4[x, y, z]),
    z +
    1/6 * (m1[x, y, z] + 2*m2[x, y, z] + 2*m3[x, y, z] + m4[x, y, z])}
cozum1 = NestList[rungekutta, {xsifir, ysifir, zsifir}, adim]
Out[15]= {{0, 0, 2}, {0.1, 0.199333, 1.98003}, {0.2, 0.394687, 1.92053},
  {0.3, 0.582159, 1.82268}, {0.4, 0.758008, 1.68844},
  {0.5, 0.918723, 1.52049}, {0.6, 1.06109, 1.32218}, {0.7, 1.18228, 1.09747},
  {0.8, 1.27986, 0.850846}, {0.9, 1.35188, 0.587234}, {1., 1.39691, 0.311896}}

In[16]:= xdeger = cozum1[[All, 1]]
Out[16]= {0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.}

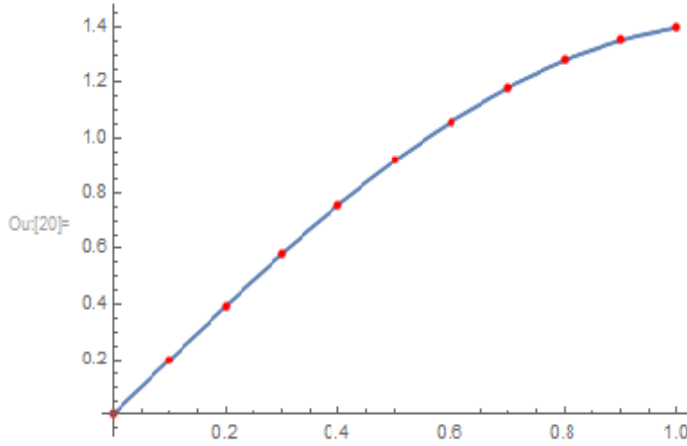
In[17]:= ydeger = cozum1[[All, 2]]
Out[17]= {0, 0.199333, 0.394687, 0.582159, 0.758008, 0.918723, 1.06109, 1.18228, 1.27986, 1.35188, 1.39691}

In[18]:= TableForm[Join[Transpose[{xdeger, ydeger}]]]
Out[18]/TableForm=
  0      0
  0.1    0.199333
  0.2    0.394687
  0.3    0.582159
  0.4    0.758008
  0.5    0.918723
  0.6    1.06109
  0.7    1.18228
  0.8    1.27986
  0.9    1.35188
  1.     1.39691

In[19]:= DSolve[{y''[x] + 2*y[x] == 0, y[0] == 0, y'[0] == 2}, y[x], {x, 0, 1}]
Out[19]= {{y[x] -> Sqrt[2] Sin[Sqrt[2] x]}}

```

```
In[20]:= Show[Plot[Sqrt[2] Sin[Sqrt[2] x], {x, 0, 1}],
ListPlot[%18, Joined -> True, Mesh -> All, MeshStyle -> Directive[PointSize[Medium], Red]]]
```



Şekil 9. (16) nolu diferansiyel denklem için Runge-Kutta programı

Şekil 9'dan da görüleceği üzere ilk önce başlangıç değerleri ve adım aralığı tanımlanmıştır. Runge-Kutta yöntemi uygulanarak diferansiyel denklem çözülmüş ve $h = 0.1$ adım aralıklarıyla x değeri 0'dan başlayıp 1'e kadar artırılarak her bir x değeri için çözüm bulunmuştur. Daha sonrasında da gerçek çözüm ile birlikte grafiği verilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan Runge-Kutta yöntemi 4. dereceden Runge-Kutta yöntemi olarak adlandırılır ve hata mertebesi 5. dereceden olduğundan hassas sonuç verir. 2. Dereceden Runge-Kutta yöntemi var olmakla birlikte hassasiyeti daha azdır (Hatun ve Vatansever, 2016).

Kuvvet Serisi Yöntemi

İkinci mertebeden lineer homojen diferansiyel denklemler mekanik, elektrodinamik, termodinamik ve kuantum mekaniği gibi fizik ve mühendislik dallarında sıkça karşılaşılır (Karaoğlu, 2009). İkinci dereceden sabit katsayılı lineer diferansiyel denklemlerin elle çözümü yapılabilmektedir. Fakat uygulamalı matematik ve fizikte karşılaşılan bazı diferansiyel denklemlerin kapalı form çözümleri elde edilememektedir. Legendre


$((1-x)^2 y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0)$, Bessel $(x^2 y'' + xy' + (x^2 - n^2)y = 0)$ ve Hermite $(xy'' + (1-x)y' + \alpha y = 0)$ diferansiyel denklemleri bu tip kapalı formda çözümü elde edilemeyen diferansiyel denklemlere örnektirler. Dolayısıyla ele alınan diferansiyel denklemin, denklemle ilgili bir nokta civarındaki çözümü kuvvet serisi yoluyla araştırılabilir (Pala, 2006).

Değişken katsayılı lineer diferansiyel denklemlerin standart çözüm yöntemi kuvvet serisidir. Çözüm bir $x = a$ noktası civarında fonksiyonu kuvvet serisi olarak yazılmasıyla başlar:

$$y(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (x-a)^k. \quad (18)$$

Bu yöntemde diferansiyel denklemi çözmek demek ilgili c_k katsayılarını bulmak demektir. Burada akla gelebilecek bir soru bir diferansiyel denklemin $x = a$ noktasında seri açılımının her zaman var olup olmayacağıdır. Genellikle $x = 0$ noktasında tekillik olmayacağı ve seriye açılacağı düşünülür. Şekil 10'da (16) nolu denklemin çözümü için bir program gösterilmektedir.

In[1]= `cozum = NDSolve[{y''[x] + 2*y[x] == 0, y[0] == 0, y'[0] == 2}, y[x], {x, 0, 1}]`

Out[1]= `{ {y[x] -> InterpolatingFunction[ Domain: {{0., 1.}} Output: scalar] [x] } }`

In[2]= `kuvvetserisi1 = Series[y[x], {x, 0, 4}]`

Out[2]= $y[0] + y'[0]x + \frac{1}{2}y''[0]x^2 + \frac{1}{6}y^{(3)}[0]x^3 + \frac{1}{24}y^{(4)}[0]x^4 + O[x]^5$

In[3]= `kuvvetserisi2 = Series[y[x], {x, 0, 8}]`

Out[3]= $y[0] + y'[0]x + \frac{1}{2}y''[0]x^2 + \frac{1}{6}y^{(3)}[0]x^3 + \frac{1}{24}y^{(4)}[0]x^4 + \frac{1}{120}y^{(5)}[0]x^5 + \frac{1}{720}y^{(6)}[0]x^6 + \frac{y^{(7)}[0]x^7}{5040} + \frac{y^{(8)}[0]x^8}{40320} + O[x]^9$

In[4]= `kuvvetserisi3 = Series[y[x], {x, 0, 12}]`

Out[4]= $y[0] + y'[0]x + \frac{1}{2}y''[0]x^2 + \frac{1}{6}y^{(3)}[0]x^3 + \frac{1}{24}y^{(4)}[0]x^4 + \frac{1}{120}y^{(5)}[0]x^5 + \frac{1}{720}y^{(6)}[0]x^6 + \frac{y^{(7)}[0]x^7}{5040} + \frac{y^{(8)}[0]x^8}{40320} + \frac{y^{(9)}[0]x^9}{362880} + \frac{y^{(10)}[0]x^{10}}{3628800} + \frac{y^{(11)}[0]x^{11}}{39916800} + \frac{y^{(12)}[0]x^{12}}{479001600} + O[x]^{13}$

In[5]= `difdenk = y''[x] + 2*y[x] == 0;`

`bassart = {y[0] -> 0, y'[0] -> 2};`

In[7]= `difdenkseri1 = difdenk /. y[x] -> kuvvetserisi1`

Out[7]= $(2y[0] + y''[0]) + (2y'[0] + y^{(3)}[0])x + \left(y''[0] + \frac{1}{2}y^{(4)}[0]\right)x^2 + \left(\frac{1}{3}y^{(3)}[0] + \frac{1}{6}y^{(5)}[0]\right)x^3 + \left(\frac{1}{12}y^{(4)}[0] + \frac{1}{24}y^{(6)}[0]\right)x^4 + O[x]^5 = 0$

In[8]= `difdenkseri2 = difdenk /. y[x] -> kuvvetserisi2`

Out[8]= $(2y[0] + y''[0]) + (2y'[0] + y^{(3)}[0])x + \left(y''[0] + \frac{1}{2}y^{(4)}[0]\right)x^2 + \left(\frac{1}{3}y^{(3)}[0] + \frac{1}{6}y^{(5)}[0]\right)x^3 + \left(\frac{1}{12}y^{(4)}[0] + \frac{1}{24}y^{(6)}[0]\right)x^4 + \left(\frac{1}{60}y^{(5)}[0] + \frac{1}{120}y^{(7)}[0]\right)x^5 + \left(\frac{1}{360}y^{(6)}[0] + \frac{1}{720}y^{(8)}[0]\right)x^6 + \left(\frac{y^{(7)}[0]}{2520} + \frac{y^{(9)}[0]}{5040}\right)x^7 + \left(\frac{y^{(8)}[0]}{20160} + \frac{y^{(10)}[0]}{40320}\right)x^8 + O[x]^9 = 0$

In[9]= `difdenkseri3 = difdenk /. y[x] -> kuvvetserisi3`

Out[9]= $(2y[0] + y''[0]) + (2y'[0] + y^{(3)}[0])x + \left(y''[0] + \frac{1}{2}y^{(4)}[0]\right)x^2 + \left(\frac{1}{3}y^{(3)}[0] + \frac{1}{6}y^{(5)}[0]\right)x^3 + \left(\frac{1}{12}y^{(4)}[0] + \frac{1}{24}y^{(6)}[0]\right)x^4 + \left(\frac{1}{60}y^{(5)}[0] + \frac{1}{120}y^{(7)}[0]\right)x^5 + \left(\frac{1}{360}y^{(6)}[0] + \frac{1}{720}y^{(8)}[0]\right)x^6 + \left(\frac{y^{(7)}[0]}{2520} + \frac{y^{(9)}[0]}{5040}\right)x^7 + \left(\frac{y^{(8)}[0]}{20160} + \frac{y^{(10)}[0]}{40320}\right)x^8 + \left(\frac{y^{(9)}[0]}{181440} + \frac{y^{(11)}[0]}{362880}\right)x^9 + \left(\frac{y^{(10)}[0]}{1814400} + \frac{y^{(12)}[0]}{3628800}\right)x^{10} + \left(\frac{y^{(11)}[0]}{19958400} + \frac{y^{(13)}[0]}{39916800}\right)x^{11} + \left(\frac{y^{(12)}[0]}{239500800} + \frac{y^{(14)}[0]}{479001600}\right)x^{12} + O[x]^{13} = 0$

İkinci Mertebeden Lineer Diferansiyel Denklemlerin Runge-Kutta, Kuvvet Serisi ve Laplace Dönüşümü Yöntemleri ile Mathematica'da Çözümü

In[10]:= denklem1 = LogicalExpand[difdenkseri1] /. bassart

$$\text{Out[10]}= y''[0] == 0 \&\& 4 + y^{(3)}[0] == 0 \&\& y''[0] + \frac{1}{2} y^{(4)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{1}{3} y^{(3)}[0] + \frac{1}{6} y^{(5)}[0] == 0 \&\& \frac{1}{12} y^{(4)}[0] + \frac{1}{24} y^{(6)}[0] == 0$$

In[11]:= denklem2 = LogicalExpand[difdenkseri2] /. bassart

$$\text{Out[11]}= y''[0] == 0 \&\& 4 + y^{(3)}[0] == 0 \&\& y''[0] + \frac{1}{2} y^{(4)}[0] == 0 \&\& \frac{1}{3} y^{(3)}[0] + \frac{1}{6} y^{(5)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{1}{12} y^{(4)}[0] + \frac{1}{24} y^{(6)}[0] == 0 \&\& \frac{1}{60} y^{(5)}[0] + \frac{1}{120} y^{(7)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{1}{360} y^{(6)}[0] + \frac{1}{720} y^{(8)}[0] == 0 \&\& \frac{y^{(7)}[0]}{2520} + \frac{y^{(9)}[0]}{5040} == 0 \&\& \frac{y^{(8)}[0]}{20160} + \frac{y^{(10)}[0]}{40320} == 0$$

In[12]:= denklem3 = LogicalExpand[difdenkseri3] /. bassart

$$\text{Out[12]}= y''[0] == 0 \&\& 4 + y^{(3)}[0] == 0 \&\& y''[0] + \frac{1}{2} y^{(4)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{1}{3} y^{(3)}[0] + \frac{1}{6} y^{(5)}[0] == 0 \&\& \frac{1}{12} y^{(4)}[0] + \frac{1}{24} y^{(6)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{1}{60} y^{(5)}[0] + \frac{1}{120} y^{(7)}[0] == 0 \&\& \frac{1}{360} y^{(6)}[0] + \frac{1}{720} y^{(8)}[0] == 0 \&\& \\ \frac{y^{(7)}[0]}{2520} + \frac{y^{(9)}[0]}{5040} == 0 \&\& \frac{y^{(8)}[0]}{20160} + \frac{y^{(10)}[0]}{40320} == 0 \&\& \frac{y^{(9)}[0]}{181440} + \frac{y^{(11)}[0]}{362880} == 0 \&\& \\ \frac{y^{(10)}[0]}{1814400} + \frac{y^{(12)}[0]}{3628800} == 0 \&\& \frac{y^{(11)}[0]}{19958400} + \frac{y^{(13)}[0]}{39916800} == 0 \&\& \frac{y^{(12)}[0]}{239500800} + \frac{y^{(14)}[0]}{479001600} == 0$$

In[13]:= serikatsayilari1 = First[Solve[denklem1]]

$$\text{Out[13]}= \{y''[0] \rightarrow 0, y^{(3)}[0] \rightarrow -4, y^{(4)}[0] \rightarrow 0, y^{(5)}[0] \rightarrow 8, y^{(6)}[0] \rightarrow 0\}$$

In[14]:= serikatsayilari2 = First[Solve[denklem2]]

$$\text{Out[14]}= \{y''[0] \rightarrow 0, y^{(3)}[0] \rightarrow -4, y^{(4)}[0] \rightarrow 0, y^{(5)}[0] \rightarrow 8, \\ y^{(6)}[0] \rightarrow 0, y^{(7)}[0] \rightarrow -16, y^{(8)}[0] \rightarrow 0, y^{(9)}[0] \rightarrow 32, y^{(10)}[0] \rightarrow 0\}$$

In[15]:= serikatsayilari3 = First[Solve[denklem3]]

$$\text{Out[15]}= \{y''[0] \rightarrow 0, y^{(3)}[0] \rightarrow -4, y^{(4)}[0] \rightarrow 0, y^{(5)}[0] \rightarrow 8, y^{(6)}[0] \rightarrow 0, y^{(7)}[0] \rightarrow -16, y^{(8)}[0] \rightarrow 0, \\ y^{(9)}[0] \rightarrow 32, y^{(10)}[0] \rightarrow 0, y^{(11)}[0] \rightarrow -64, y^{(12)}[0] \rightarrow 0, y^{(13)}[0] \rightarrow 128, y^{(14)}[0] \rightarrow 0\}$$

In[16]:= difdenkcozum1 = kuvvetserisi1 /. serikatsayilari1 /. bassart

$$\text{Out[16]}= 2x - \frac{2x^3}{3} + 0[x]^5$$

In[17]:= difdenkcozum2 = kuvvetserisi2 /. serikatsayilari2 /. bassart

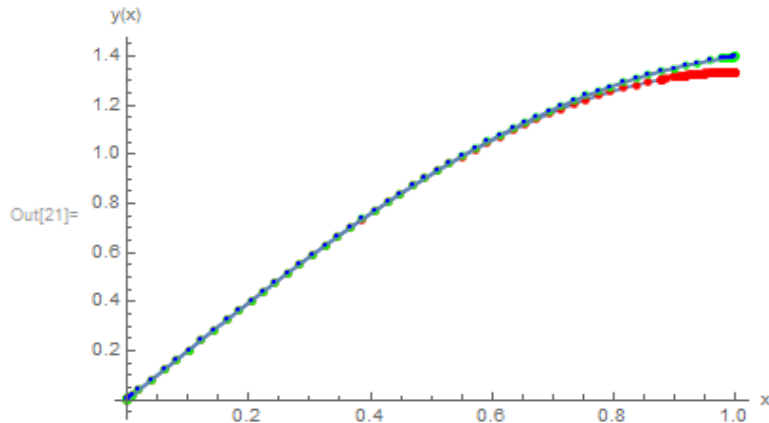
$$\text{Out[17]}= 2x - \frac{2x^3}{3} + \frac{x^5}{15} - \frac{x^7}{315} + 0[x]^9$$

In[18]:= difdenkcozum3 = kuvvetserisi3 /. serikatsayilari3 /. bassart

$$\text{Out[18]}= 2x - \frac{2x^3}{3} + \frac{x^5}{15} - \frac{x^7}{315} + \frac{x^9}{11340} - \frac{x^{11}}{623700} + 0[x]^{13}$$

In[19]:= cozumgrafigi1 = Plot[Evaluate[Normal[{difdenkcozum1}], {x, 0, 1}],
PlotRange -> All, AxesLabel -> {"x", "y(x)"}, Mesh -> All,
MeshStyle -> Directive[PointSize[Medium], Red],
FrameLabel -> {Style["x", 5, "Label"], Style["y(x)", 5, "Label"]};
cozumgrafigi2 = Plot[Evaluate[Normal[{difdenkcozum2}], {x, 0, 1}],
PlotRange -> All, AxesLabel -> {"x", "y(x)"}, Mesh -> All,
MeshStyle -> Directive[PointSize[Medium], Green],
FrameLabel -> {Style["x", 5, "Label"], Style["y(x)", 5, "Label"]};
cozumgrafigi3 = Plot[Evaluate[Normal[{difdenkcozum3}], {x, 0, 1}],
PlotRange -> All, AxesLabel -> {"x", "y(x)"}, Mesh -> All,
MeshStyle -> Directive[PointSize[Small], Blue],
FrameLabel -> {Style["x", 5, "Label"], Style["y(x)", 5, "Label"]};


```
In[21]:= Show[cozumgrafigi1, cozumgrafigi2, cozumgrafigi3]
```



Şekil 10. (16) nolu denklemin Mathematica'da Kuvvet Serisi ile çözümü

Şekil 10'dan da görüleceği gibi eğer seriye açılan terim daha fazla olursa gerçek çözüme daha da yaklaşılmaktadır. Kırmızı grafikte elde edilen çözümde serinin ilk 4 terimi, yeşille gösterilen grafikte ilk 8 terimi ve maviyle gösterilen grafikte ise ilk 12 terimi kullanılarak çözüm elde edilmiştir.

Laplace Dönüşümü Yöntemi

Laplace dönüşümü bir integral dönüşümü olarak fen ve mühendislik dallarında diferansiyel denklem çözümlerinde en çok kullanılan çözüm yöntemlerinden biridir. Laplace dönüşümündeki amaç başlangıç ya da sınır şartlarına bağlı olan bir diferansiyel denklemi çözümü görece kolay olan cebirsel bir denkleme dönüştürmektir. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri ilgili diferansiyel denklemin keyfi sabitlere bağlı genel çözümünü bulmaktansa doğrudan başlangıç veya sınır değer probleminin çözümünü vermesidir (Pala, 2006).

Bir $f(x)$ fonksiyonunun Laplace dönüşümü, $\mathcal{L}[f]$ şeklinde gösterilir ve şöyle tanımlanır:

$$L[y''] + a[y'] + bL[y] = L[r] \quad (20a)$$

$$[s^2Y(s) - sy(0) - y'(0)] + a[sY(s) - y(0)] + bY(s) = R(s) \quad (20b)$$

$$\mathcal{L}[f] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt. \quad (19)$$

Her $f(t)$ fonksiyonunun Laplace dönüşümünün olup olmaması bazı şartlara bağlıdır. İlk şart, $t = t_0$ gibi bir değerde $f(t_0) = \infty$ oluyorsa (19) nolu denklemdeki integral sonsuz olur. Bunu önlemek için $f(t)$ fonksiyonunun $[0, \infty]$ kapalı aralığında sürekli veya sürekli parçalardan oluştuğu kabul edilir. İkinci şart verilen bu aralıkta fonksiyon sürekli olsa bile integral sonsuz olabilir. Örneğin e^{t^2} fonksiyonunun Laplace dönüşümü tanımsızdır. Dolayısıyla bunun önüne geçmek için her t değerinde fonksiyonun üstel fonksiyondan daha küçük olacağı varsayılır: $|f(t)| \leq e^{bt}$ (Pala, 2006).

Sık karşılaşılan bazı fonksiyonların Laplace dönüşümü elle yapılabilir, $f(t) = 1$, $f(t) = e^{at}$, $f(t) = \cos wt$ gibi. Bunlar genellikle bir tablo halinde bulunabilir. (3) nolu denkleme $P(x) = a$ ve $Q(x) = b$ olmak üzere Laplace dönüşümü uygulandığında

(25b) denkleminde $Y(s)$ çekilirse

$$Y(s) = \frac{R(s) + (s + a)y(0) + y'(0)}{s^2 + as + b} \quad (21)$$

bulunur. Başlangıç şartları bilindiği takdirde eşitliğin sağ tarafı biliniyor demektir. Bu takdirde çözüm fonksiyonu olan $y(t)$ yi bulmak

için ters Laplace dönüşümü yapmak gerekir (Pala, 2006):

$$y(t) = L^{-1}[Y(s)]. \quad (22)$$

Mathematica'da yerleşik olarak LaplaceTransform komutu bulunmaktadır. Şekil 11'de bu komutun işlevi görülmektedir.

? LaplaceTransform

LaplaceTransform[expr, t, s] gives the Laplace transform of expr.
LaplaceTransform[expr, {t1, t2, ...}, {s1, s2, ...}] gives the multidimensional Laplace transform of expr. >>

Şekil 11. LaplaceTransform komutunun işlevi

Şekil 12'de (16) nolu diferansiyel denklemin Laplace dönüşüm yöntemi ile çözümü verilmektedir.

```
In[1]:= DSolve[{y''[x] + 2*y[x] == 0, y[0] == 0, y'[0] == 2}, y[x], x]
```

```
Out[1]:= {{y[x] -> Sqrt[2] Sin[Sqrt[2] x]}}
```

```
In[2]:= difdenk = y''[x] + 2*y[x] == 0
```

```
Out[2]:= 2 y[x] + y''[x] == 0
```

```
In[3]:= bassart = {y[0] -> 0, y'[0] -> 2}
```

```
Out[3]:= {y[0] -> 0, y'[0] -> 2}
```

```
In[4]:= lapdon = LaplaceTransform[difdenk, x, s] /. bassart
```

```
Out[4]:= -2 + 2 LaplaceTransform[y[x], x, s] + s^2 LaplaceTransform[y[x], x, s] == 0
```

```
In[5]:= cebirdenk = lapdon /. LaplaceTransform[y[x], x, s] -> Y[s]
```

```
Out[5]:= -2 + 2 Y[s] + s^2 Y[s] == 0
```

```
In[6]:= cebirdenkcozum[s_] = Y[s] /. Solve[cebirdenk, Y[s]] [[1]]
```

```
Out[6]:= 2 / (2 + s^2)
```

```
In[7]:= cebirdenkcozum[x_] = InverseLaplaceTransform[cebirdenkcozum[s], s, x]
```

```
Out[7]:= Sqrt[2] Sin[Sqrt[2] x]
```

Şekil 12. (16) nolu denklemin Laplace dönüşüm yöntemi ile Mathematica'da çözümü

Şekil 12'den de görüleceği üzere ilk satırdaki DSolve komutu kullanılarak verilen diferansiyel denklem çözülmüştür. Üçüncü satırdan itibaren Laplace dönüşümü uygulanmış ve son satırda çözüme ulaşılmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada Runge-Kutta, Kuvvet Serisi ve Laplace dönüşüm yöntemleri kullanılarak ikinci mertebeden diferansiyel denklemlerin çözümü araştırıldı. Şüphesiz bu çalışmada yer alan programlardan farklı olarak okuyucu kendi programlarını yazabilirler.

Mathematica'nın sahip olduğu yerleşik komutlar ikinci mertebeden diferansiyel denklemleri çözebilmektedir. Fakat bazı problemlerde istenilen hassasiyette çözüme ulaşabilmek için sayısal çözümlene yöntemlerinin kullanılması gerekebilir. Ayrıca bazı programlarda görüldüğü üzere grafik çizmek çözümün nasıl davrandığı hakkında bilgi vermesi açısından önemlidir. Mathematica, bir, iki ve üç boyutlu grafik çizme konusunda son derece üstün özelliklere sahiptir. Dileyen okuyucu bunu hem çevrimiçi olarak (Wolfram, 2019a) hem de Mathematica kitabından (Wolfram, 1991) bakarak kendi yazılımında deneyebilirler.

Mathematica sembolik bir dil olduğu kadar programlama açısından da uygun bir yazılımdır. Sayısal çözümlene derslerinde Mathematica'nın kullanımını artırılabilir. Özellikle Mathematica'nın çevrimiçi kütüphanesinde birçok yaklaşık yöntemin, veri analizinin ve bulut işlemleri gibi birçok konu hakkında başka insanlarca yazılmış programlar mevcuttur (Wolfram, 2019b) Mathematica'nın sahip olduğu bu geniş kütüphane onu diğer sembolik dillerden ayırmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akın, Ö. 1998. Nümerik Analiz. Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara-Türkiye
- Boyce, W.E. and DiPirima, R.C. 2001. Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Çınar, M. ve Çalışkan, F. 1995. Mathematica ile Programlama, Beta Basım Yayım Dağıtım, İstanbul-Türkiye.
- Çınar, M. Mathematica 3.0 ve 4.0 Sürümü, Seçkin Yayıncılık, Ankara-Türkiye, 2000.
- Gürkaynak, G. 2015. Bilgisayar Destekli Matematik Dersinin Mathematica Yazılımı ile İşlenmesine Yönelik Durum Çalışması, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Hatun, M ve Vatansever, F. 2016. Differential Equation Solver Simulator For Runge-Kutta Methods, Uludağ University Journal of the Faculty of the Engineering, 21 (1), 145-162.
- Karaoğlu, B. 2009. Fizik ve Mühendislikte Matematik Yöntemler, Seçkin Yayıncılık, Ankara-Türkiye.
- Pala, Y. 2006. Modern Uygulamalı Diferansiyel Denklemler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara-Türkiye.
- Sınıksıran, E. ve Aktütün, A. 2009. Matematik ve İstatistik Uygulamalarıyla Mathematica, Türkmen Kitapevi, İstanbul-Türkiye.
- Şen, A. İ. ve Akdeniz, A. R. (Editörler). 2017. Fizik Öğretimi, Kuramsal Bilgiler ve Örnek Etkinlik Uygulamaları, Pegem Akademi, Ankara-Türkiye.
- www.wolframalpha.com (Erişim tarihi: 27.03.2019a)
- Wolfram, S. 1991. Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer, Addison Wesley Publishing Company, USA,
- http://reference.wolfram.com/language/ (Erişim tarihi: 27.03.2019b)

The Investigation of Temperature Dependent Reverse Bias Capacitance-Voltage (C-V) Characteristics of Au/PPy/N-Si (MPS) Type Schottky Barrier Diodes (Sbds) at 100 Khz and 500 Khz

Elif MARIL^{1*}

ABSTRACT: Au/PPy/n-Si (MPS) type SBDs were fabricated and their electrical characteristics were investigated in the temperature range of 140-340 K at 100 and 500 kHz frequencies by using analyzed the C-V measurements. The C-V plots have inversion, depletion and accumulation regions for each temperature. The value of C increases with increasing temperature almost as exponentially in inversion and depletion regions. The reverse bias C^{-2} vs V plots show a linear behavior in the wide range bias voltage and so the values of doping atoms (N_D), Fermi energy (E_F), diffusion potential (V_d), and barrier height ($\Phi_B(C-V)$) were obtained from intercepts and slopes of these plots for each temperature and frequency. While the E_F increases with increasing temperature, Φ_B decreases as linearly. The I values of $\Phi_B(C-V)$ range from 0.703 eV at 140 K to 0.161 eV at 340 K for 100 kHz and 0.810 eV at 140 K to 0.391 eV at 340 K for 500 kHz, respectively. The electrical conductivity (σ_{ac}) increases as exponential with temperature. The activation energy (E_a) values were found as 30.8 meV from the slope $\ln(\sigma_{ac})-q/kT$ plot. These results implied that electrical characteristics of the SBDs are quite function of temperature at low frequencies and temperatures.

Keywords: Au/PPy/n-Si (MPS); Temperature and frequency dependent reverse bias C-V characteristics; Arrhenius plot and activation energy

¹ Elif MARIL (Orcid ID: 0000-0002-6278-3843), Karabük Üniversitesi, Yenice Meslek Yüksek Okulu, Mülkiyeti Koruma ve Güvenlik Bölümü, Karabük, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Elif MARIL, e-mail: elifmaril@karabuk.edu.tr

INTRODUCTION

SBDs with and without an interfacial layer are the bases of a large number of electronic devices. The quality and stability of them are depended of many parameters such as surface cleaning, the nature of interfacial layer and BH at M/S interface, devices temperature, density distribution of interface states (N_{ss}), series resistance (R_s) of devices and voltage (Nicollian and Brews, 1982; Sze 1981; Sharma 1984; Rhoderick and Williams, 1988; Bülbul , 2007; Altındal et al, 2005; Alialy et al, 2014; Marıl E et al, 2015; Marıl E et al, 2015; Afandiyeva et al, 2008) Especially, N_{ss} and interfacial layer play an important role on the main electrical parameters. The main advantages of interfacial polymer layer its easy preparation, low cost and compatibility with the conventional oxide layer such as SiO_2 , SnO_2 . The analysis of the reverse bias (C-V) measurements only at room temperature cannot supply enough information to us on the conduction process and nature of BH formation at M/S interface (Alialy et al, 2015; Marıl et al, 2015; Demircioğlu et al, 2011; Demircioğlu et al, 2011; Altındal et al, 2008) But, when these measurements were performed in the wide temperature, they can be supplied more information to us the conduction process and nature of BH formation at MS interface. On the other hand, the obtained value of BH from the forward bias I-V characteristics is always lower than the reverse bias C-V characteristics due to their nature of measurement methods. It is well known that the apparent barrier height for electrons from metal to semiconductor ($\Phi_B(C-V) = V_o + kT/q + E_F$) is almost as Fermi energy level (E_F) lower than from the metal to semiconductor ($V_o + kT/q$).

In previous study (Gümüş et al, 2015), the electrical and dielectric properties of the MPS type SBDs have been investigated in the temperature range of 140-340 K at 100 and 500 kHz frequencies using C-V and G/ω -V

measurements. In the other our study (Gümüş and Altındal 2014), the forward bias I-V characteristics of the MPS type SBDs were investigated in the wide temperature range. We observed that an abnormally increase in the BH (Φ_{B0}) and decrease in ideality factor (n) with increasing temperature were explained by single Gaussian distribution model of BHs. In order to observe the discrepancies between BHs obtained from the forward I-V measurements and reverse bias C-V measurements method, in this study, the values of V_d , E_F , N_D , and $\Phi_B(C-V)$ have been investigated as function of temperature (140-340 K) at 100 and 500 kHz frequencies. In addition, the activation energy value (E_a) was also obtained from the Arrhenius plot.

MATERIAL AND METHODS

In the present study, the MPS type SBDs were fabricated on the n-Si (P-doped) wafer with (100) orientation, 280 μm thickness, $1-\Omega \cdot cm$ resistivity. The more detail information on the structure and the fabrication process for the MPS type SBDs can be found in our previous report (Gümüş and Altındal 2014). After the fabrication of processes, SBDs were mounted on a copper holder by silver-dag and electrical contacts were made by using thin silver-coated Cu-wires. The temperature dependent C-V data were performed in wide temperature (140-340 K) in Janis VPF-475 cryostat with Lake-Shore 321 temperature controller at 10^{-3} Torr for 100 kHz and 500 kHz with help of HP 4192A LF impedance analyzer. All measurements were performed by the help of a microcomputer through an IEEE-488 AC/DC converter card.

RESULTS AND DISCUSSION

The C-V measurements of the MPS type SBD were performed in wide temperature range (140 K-340 K) by applying a small ac signal of 50 mV amplitude from the external pulse generator in wide range of voltage and represented in Fig.1 (a) and (b) for 100 kHz and 500 kHz, respectively.

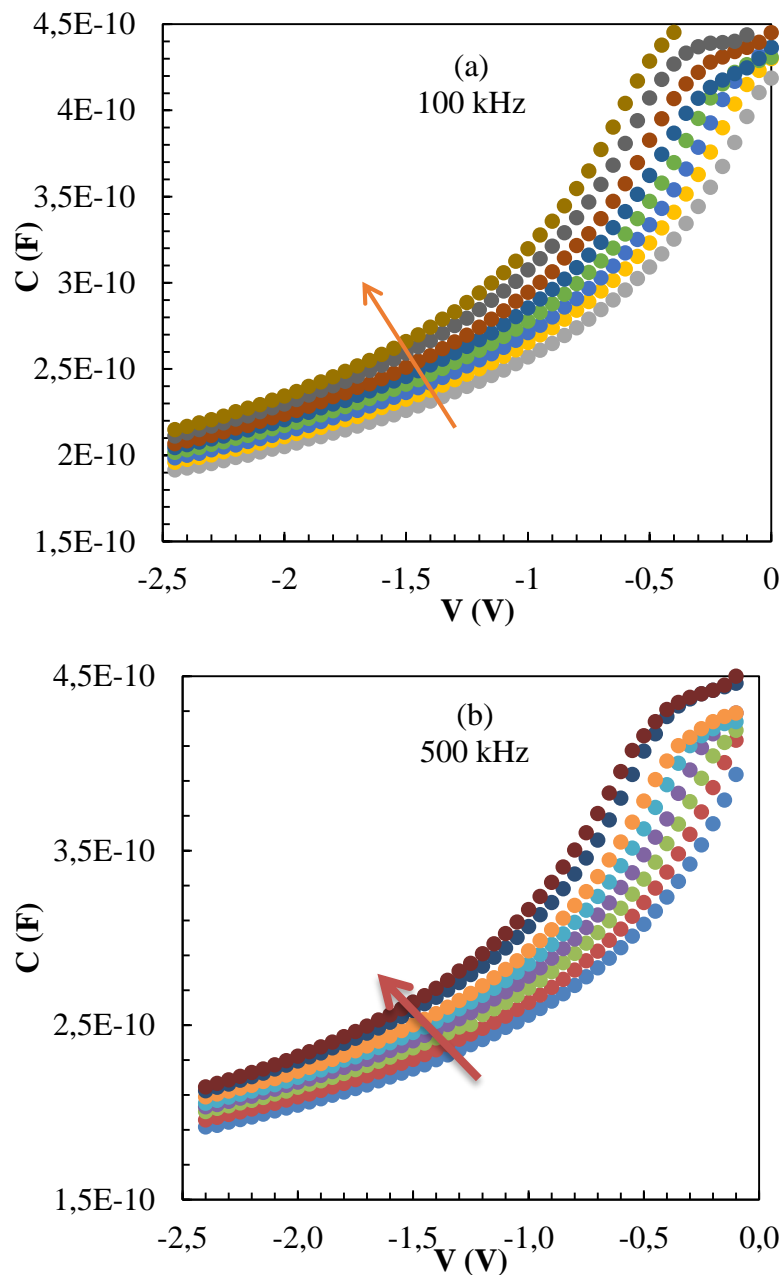


Figure 1: The C-V plots of the MPS type SBD, a) 100 kHz, b) 500 kHz for various temperatures.

As shown in Fig.1, these plots have three bias regions which are corresponding to the accumulation, depletion and inversion like a MOS type capacitor. The value of C increases systemically with increasing temperature for two frequencies. The C^{-2} - V plots of the MPS type SBD were represented in Fig. 2a and b for 100 kHz and 500 kHz, respectively, and they have a good linear range in wide bias voltages. As can be seen in C^{-2} versus V plots have a good linear behavior in wide range of applied bias voltage. Such linear behavior they are indicated that the

surface states and the inversion layer charges cannot follow the ac signal for enough high frequency ($f \geq 100$ kHz) and hence do not contribute appreciably to the diode capacitance. For MIS or MPS type structures, the value of the depletion layer capacitance varies with the applied bias voltage as expressed by the following relation:

$$C^{-2} = \left(\frac{2}{q \epsilon_s \epsilon_o N_D A^2} \right) (V_D - kT/q - V) \quad (1a)$$

Here; N_D is the concentration of doping donor atoms (P), V_D is the diffusion potential, respectively. The voltage or x-axis intercept of the C^{-2} - V plot gives directly the value of V_o and it is related to diffusion potential ($V_D = V_o + kT/q$). The values of V_o and N_D from the intercept and slope ($=2/(q\epsilon_s\epsilon_oN_D A^2)$) of C^{-2} - V plot for each temperature for 100 and 500 kHz. Thus, the value of $\Phi_{B0}(C-V)$ was found as function of temperature by using following relation:

$$\Phi_B(C-V) = (V_o + \frac{kT}{q}) + \frac{kT}{q} \ln(\frac{N_c}{N_D})_F = V_D + E_F \quad (2)$$

It can be seen from Table 1, the value of barrier height $\Phi_B(C-V)$ decreases with increasing temperature in contrast to the barrier height extracted from I-V measurements. This discrepancy can be explained by the nature of measurement method which is corresponding to different applied bias voltage and also the apparent BH for electrons from metal to semiconductor is higher than at about E_F from the semiconductor to metal. As shown in Table 1, while the value of $\Phi_B(C-V)$ range from 0.703 eV at 140 K to 0.161 eV at 340 K for 100 kHz and range from 0.810 eV at 140 K to 0.391 eV at 340 K for 500 kHz, respectively. It is clear that the value of BH decreases almost linearly with temperature for two frequencies and can be expressed as:

$$\Phi_B(T) = \Phi_B(0 \text{ K}) - \alpha T \quad (3)$$

As can be seen in Fig. 3, the value of $\Phi_B(C-V)$ has a negative temperature coefficient ($\alpha = \Delta\Phi_B/\Delta T \approx -2.65 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$) of the BH like the forbidden bandgap of the Si semiconductor ($= -4.73 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$).

In other words, as can be seen in Table 1, the value of BH at absolute temperature ($\Phi_B(0 \text{ K})$) and the negative temperature coefficient ($\alpha = \Delta\Phi_B/\Delta T$) of the BH are experimentally found as 1.10 eV and $-2.65 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ at 100 kHz, 1.14 eV and $-2.08 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ at 500 kHz, respectively. The value of BH at zero-temperature obtained from the reverse bias C^{-2} - V plot is very close to the 1.078 eV obtained from the forward bias I-V data by using modified Richardson plot in previous study (Gümüş and Altındal, 2014). It is clear that the value of BH obtained from reverse bias C^{-2} - V plot is higher than obtained from the forward bias I-V data as at about E_F energy level. As can be seen in previous study (Gümüş and Altındal, 2014), the other important result is that the BH obtained from the forward bias I-V data decreases with the decreasing temperature which is in-agreement with the reported negative temperature coefficient of the BH in ideal case and forbidden bandgap of semiconductor.

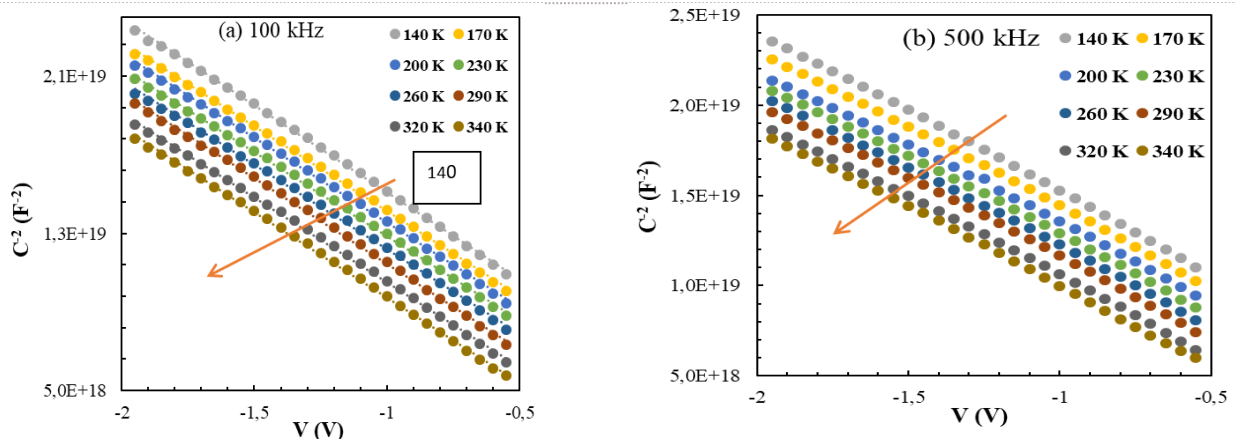


Figure 2. The C^{-2} - V plots of the MPS type SBD a) 100 kHz, b) 500 kHz for various temperatures.

Table 1. The obtained some main electrical parameters from the C^{-2} -V plot of the MPS type SBD at 100 kHz and 500 kHz for various temperatures.

100 kHz					500 kHz			
T (K)	V _o (V)	N _D ×10 ¹⁶ (cm ⁻³)	E _F (eV)	Φ _{B0} (C-V) (eV)	V _o (V)	N _D ×10 ¹⁶ (cm ⁻³)	E _F (eV)	Φ _{B0} (C-V) (eV)
140	0.703	2.192	0.012	0.703	0.729	2.207	0.071	0.812
170	0.632	2.243	0.011	0.635	0.670	2.259	0.090	0.775
200	0.564	2.246	0.009	0.573	0.618	2.340	0.110	0.745
230	0.497	2.261	0.006	0.511	0.551	2.312	0.131	0.701
260	0.417	2.259	0.003	0.437	0.440	2.135	0.154	0.616
290	0.309	2.222	0.002	0.336	0.365	2.279	0.174	0.564
320	0.215	2.246	0.006	0.248	0.243	2.276	0.196	0.466
340	0.123	2.240	0.009	0.162	0.150	2.233	0.212	0.391

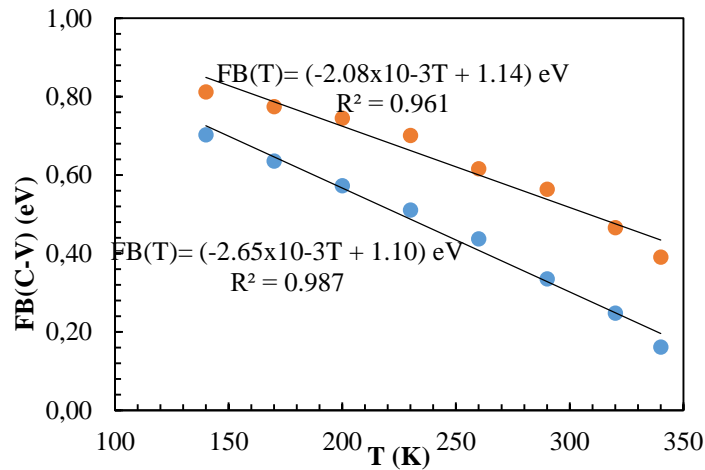


Figure 3: The Φ_B (C-V)-T plots of the MPS type SBD at 100 kHz (o) and 500 kHz (o).

As can be seen in Table 1 and Fig.3, The BH calculated from the C^{-2} -V plots at 100 kHz and 500 kHz decreased linearly with increasing temperature. The values V_o and E_F of the MPS type SBD were also extracted from the reverse bias C^{-2} -V plots at 100 kHz and 500 kHz for each temperature and were drawn in Fig.4 (a) and (b), respectively.

As shown these figures, while the value of E_F quite linearly decreases with increasing temperature, the value of V_o decreases with increasing temperature almost with linearly. The obtained these experimental values of the BH and the change with temperature are good agreement with reported in the literature (Altındal et al, 2008; Özdemir and Altındal 1994). This difference between Φ_B (C-V) and Φ_B (I-V) can be explained by the existence of surface states,

barrier inhomogeneity, interfacial organic layer, and the nature of measurement method (Bengi and Bülbül, 2013; Yakuphanoglu and Senkal 2007; Chattopadhyay et al, 1998; Güllü et al 2008; Yerişkin et al 2017; Orak and Koçyiğit 2016; Karabulut 2018; Padma et al, 2017; Kınacı 2017; Rajagopal Reddy 2014; Taşcıoğlu, 2010; Pratap Reddy, 2017). The current across the BH and the current is sensitive to barrier distribution at the interface. But, the C is insensitive to potential fluctuations on a length scale of less than the space charge width that the C-V method averages over the whole area. Consequently, the BH obtained from the reverse bias C-V is higher than the forward bias I-V data. A comparative between Φ_B (C-V) and Φ_B (I-V) were carried out by (Demircioğlu et al 2011) for Cr/n-Si/Au-Sb diode were also found similar results.

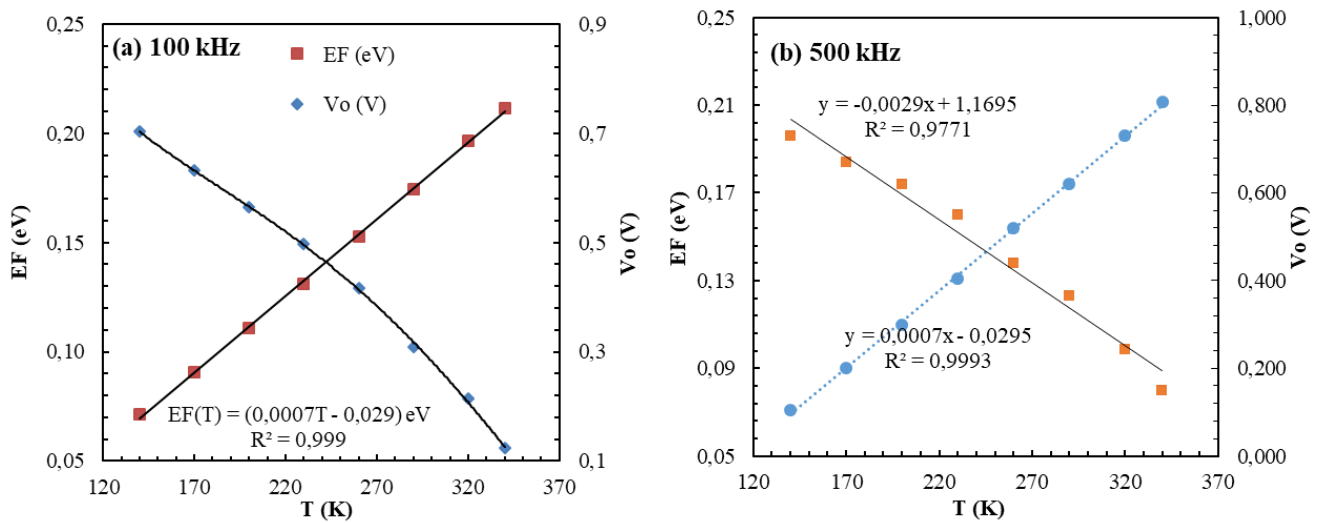


Figure 4. The E_F and V_d vs T plots of the MPS type SBDs at 100 kHz and 500 kHz.

It is well known that the effect of surface states (N_{ss}) decreases with frequency and their effects can be neglected low in the enough high frequency limit ($f \geq 1$ MHz) (Nicollian and Brews, 1982; Sze 1981). The temperature dependent of electrical conductivity (σ_{ac}) was also found for 500 kHz and increase with increasing as exponential. The activation energy (E_a) value was

obtained from the slope of Arrhenius plots (Fig.5) as 30.8 meV. Experimental results were also confirmed that the main electrical parameters of diode are quite function of temperature and frequency and the change in these parameters become more effective especially at low temperatures.

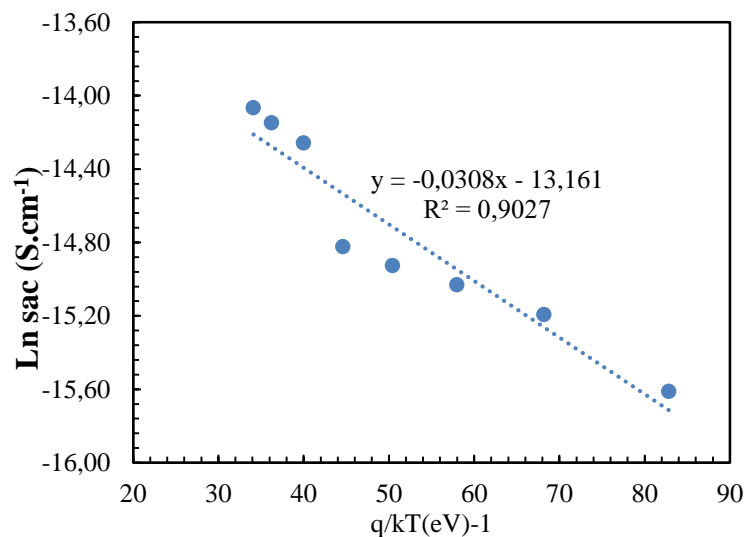


Figure 5. The $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ vs q/kT plot of the MPS type SBD at 500 kHz.

This obtained value of activation energy ($E_a=30.8$ meV) from $\text{Ln}(s_{ac})$ vs q/kT is necessary to escape from traps to other traps or conduction band for electrons. This low value of E_a show that electrons have short range hopping mechanism

rather than wide range of hoping mechanism like from traps to away traps. The observed one linear range of in the Arrhenius plots is also indicated that one type conduction mechanism is dominated in the whole measured temperature.

CONCLUSION

The Au/PPy/n-Si (MPS) type SBDs were grown on the n-Si wafer and their electrical characteristics were investigated in wide temperature (140-340 K) for 100 and 500 kHz C-V measurements. The C-V plots have inversion, depletion and accumulation regions for each temperature and the value of C increase with increasing temperature almost as exponentially. The change in C with temperature becomes more effective in the depletion region. The values of N_A , E_F , V_d and $\Phi_B(C-V)$ were extracted the C^{-2} vs V plots for two frequencies. While the value of E_F increases with increasing temperature, $\Phi_B(C-V)$ and V_o decrease with increasing temperature almost as linearly. The experimental values of $\Phi_B(C-V)$ range from 0.703 eV at 140 K to 0.161 eV at 340 K for 100 kHz and range from 0.810 eV at 140 K to 0.391 eV at 340 K for 500 kHz, respectively. It is expected to the value of BH decreases almost linearly with temperature for two frequencies. The temperature dependent of σ_{ac} was found for two frequencies and increase with increasing as exponential. The values of E_a were also obtained from the slope of Arrhenius plot, $\ln(\sigma_{ac})$ vs q/kT , for 500 kHz. Experimental results were confirmed that the electrical characteristics of the prepared MPS type SBDs are quite change with temperature and frequency and this change become more effective especially at low frequencies and temperatures.

REFERENCES

- Afandiyeva, I M, Altındal Ş, Marıl E, Guliyeva T Z, Gojayeva, S H M, Abdullayeva, L K, Bagirova, S E, 2014. The investigation of tunnel properties of Al-TiW-PtSi/n-Si <111> (MS) Schottky Barrier Diodes (SBDs) in the wide temperature range, *Journal of Qafqaz University Physics*, 22; 107-118.
- Alialy S, Altındal S, Tanrikulu E E, Yıldız D E, 2014. Analysis of temperature dependent current-conduction mechanisms in Au/TiO₂/n-4H-SiC (metal/insulator/semiconductor) type Schottky barrier diodes. *Journal of Applied Physics*, 116; 083709.
- Alialy S, Kaya A, Marıl E, Altındal S, Uslu I, 2015. Electronic transport of Au/(Ca_{1.9}Pr_{0.1}Co₄O_x)/n-Si structures analysed over a wide temperature range *Philosophical Magazine*, 95;1448-1461.
- Altındal Ş, Parlaktürk F, Tataroğlu A, Parlak M, Sarmasov S N, Agasiev A A, 2008. The temperature profile and bias dependent series resistance of Au/Bi₄Ti₃O₁₂/SiO₂/n-Si (MFIS) structures. *Vacuum*, 82; 1246-1250.
- Bengi S, Bülbül M M, 2013. Electrical and dielectric properties of Al/HfO₂/p-Si MOS devices at high temperatures, *Current Applied Physics*, 13;1819-1825.
- Bülbül M M, 2007. Frequency and temperature dependent dielectric properties of Al/Si₃N₄/p-Si(100) MIS structure. *Microelectronic Engineering*, 84; 124-128.
- Chattopadhyay S, Bera L K, Maiti C K, Ray S K, Bose P K, Dentel D, Kubler L, Bischoff J L, 1998. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 9; 403-407.
- Demircioğlu Ö, Karataş Ş, Yıldırım N, Bakkaloğlu Ö F, Türüt A, 2011. Temperature dependent current-voltage and capacitance-voltage characteristics of chromium Schottky contacts formed by electrodeposition technique on n-type Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 509; 6433-6439.
- Demircioğlu Ö, Karataş Ş, Yıldırım N, Bakkaloğlu Ö F, 2011. Effect of temperature on series resistance determination of electrodeposited Cr/n-Si/Au-Sb Schottky structures. *Microelectronik Engineering*, 88; 2997-3002.
- Güllü Ö, Biber M, Türüt A, 2008. Electrical characteristics and inhomogeneous barrier analysis of aniline green/p-Si heterojunctions. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 19; 986-991.
- Gümüş A, Altındal Ş, 2014. Current-transport mechanisms in gold/polypyrrolle/n-silicon Schottky barrier diodes in the temperature range of 110-360 K. *Material Science in Semiconductor Processing*, 28; 66-71
- Gümüş A, Ersöz G, Yücedağ İ, Bayrakdar S, Altındal Ş, 2015. Comparative study of the temperature dependent dielectric properties of Au/PPy/n-Si (MPS)-type Schottky barrier diodes. *Journal of The Korean Physical Society*, 67; 889-895.
- Karabulut A, 2018. Dielectric Characterization of Si₃N₄ based Heterojunction with TiO₂ Interfacial Layer. *Iğdır University journal of the Institute of Science and Technology*, 8; 119-129.

- Kınacı Barış 2017. Effect on the electrical characterizations of temperature and frequency depending on series resistance and interface states in ms structure. *Journal of Polytechnic-Politeknik Dergisi*, 20; 313-318.
- Maril E, Altındal S, Kaya A, Koçyiğit S, Uslu I, 2015. On double exponential forward bias current-voltage (I-V) characteristics of Au/Ca₃Co₄Ga_{0,001}O_x/n-Si/Au (MS) type structures in temperature range of 80-340 K. *Philosophical Magazine*, 95;1049-1068.
- Maril E, Kaya A, Çetinkaya H G, Koçyiğit S, Altındal S, 2015. On the temperature dependent forward bias current-voltage (I-V) characteristics in Au/2% graphene-cobalt doped (Ca₃Co₄Ga_{0,001}O_x)/n-Si structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39; 332-338.
- Maril E, Kaya A, Koçyiğit S, Altındal S, 2015. On the analysis of the leakage current in Au/Ca₃Co₄Ga_{0,001}O_x/n-Si structure in the temperature range of 80-340 K. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31; 256-261.
- Maril E, Tan S O, Altındal Ş, Uslu İ, 2018. Evaluation of Electric and Dielectric Properties of Metal-Semiconductor Structures With 2% GC-Doped-(Ca₃Co₄Ga_{0,0001}O_x) Interlayer. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65; 3901-3908.
- Nicollian E H, Brews J R, 1982. *Metal-Oxide Semiconductor (MOS) Physics and Technology*. Wiley, New York-ABD.
- 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.
- Özdemir S, Altındal Ş, 1994. Temperature-dependent electrical characteristics of Al-SiO_x-pSi solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32; 115-127.
- 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.
- Rajagopal Reddy V, 2014. Electrical properties of Au/polyvinylidene fluoride/n-InP Schottky diode with polymer interlayer. *Thin Solid Films*, 556; 300-306.
- Rhoderick E H, Williams R H, 1988. *Metal-Semiconductor Contacts 2nd edn.*, Clarendon Press, Oxford.
- Sharma B L, 1984. *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junction and Their Applications*, Plenum Press-New York and London.
- Siva Pratap Reddy M, Sreenu K, Rajagopal Reddy V, Park C, 2017. Modified electrical properties and transport mechanism of Ti/p-InP Schottky structure with a polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28;4847-4855.
- Sze S M, 1981. *Physics of Semiconductor Devices, 2nd edn.*, John Wiley & Sons, New York- ABD.
- Taşçoğlu I, Aydemir U, Altındal Ş, 2010. The explanation of barrier height inhomogeneities in Au/n-Si Schottky barrier diodes with organic thin interfacial layer. *Journal of Applied Physics*, 108; 064506.
- Yakuphanoglu, F, Senkal, B. F, 2007. Electronic and thermoelectric properties of polyaniline organic semiconductor and electrical characterization of Al/PANI MIS diode. *Journal of Physical Chemistry C*, 111; 1840-1846.
- Yerişkin S, Balbaş M, Orak İ, 2017. Frequency dependent electrical characteristics and origin of anomalous capacitance-voltage (C-V) peak in Au/(graphenedoped PVA)/n-Si capacitors. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 28: 7819-7826.

Impact of Chlorine Doping on the Performance of Perovskite Solar Cells

Fatih Mehmet COSKUN^{1*} Sakir AYDOGAN²

ABSTRACT: In this paper the effect of Cl doping on optical, photovoltaic and morphological properties of mixed halide perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) structure in a solar cell has been reported. The perovskite layer was spin-coated by employing sequential deposition method over a PEDOT-PSS hole transport layer. Lastly, the device was finished by coating Al via thermal evaporation. The addition of 10% methylammonium chloride (MACl) by weight into the methylammonium iodide (MAI) solution as additive was improved the photovoltaic performance of the solar cell, since the Cl doping has positive effect on the growth of perovskite crystals in the final film. Furthermore, addition of MACl enables the formation of smoother films and thus reduces photocurrent leakage due to pinholes or incomplete surface coverage. The Cl doping also increases reproducibility of planar devices for consistent device results.

Keywords: Halide Perovskite Solar Cells, Cl Doping

¹ Fatih Mehmet COSKUN (**Orcid ID:** 0000-0001-8040-8054), Department of Engineering Physics, Istanbul Medeniyet University, Istanbul, Turkey

² Sakir AYDOGAN (**Orcid ID:** 0000-0001-5190-8121), Department of Physics, Faculty of Science, Ataturk University, Erzurum, Turkey.

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Fatih Mehmet COSKUN, e-mail: fatih.coskun@medeniyet.edu.tr

This work is part of Fatih Mehmet COSKUN's PhD thesis.

Geliş tarihi / Received: 03.07.2019
Kabul tarihi / Accepted: 22.07.2019

INTRODUCTION

Mixed halide perovskite solar cells have been the most advantageous photovoltaic devices in recent years because of their cheap precursor materials and easy fabrication procedures (Gao et al., 2014). Being an inexpensive alternative to silicon based photovoltaic devices; perovskite photovoltaic technology has now exceeded 19% power conversion efficiency (PCE) (Zhou et al., 2014). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite absorber is generally used in mesostructured cells using solution processing whereas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite absorber has been mostly exploited in planar devices. The success of mixed halide perovskite absorbers in planar devices has attracted researchers' interest as to why such films outperform standard $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films (Tidhar et al., 2014; Dharani et al., 2014; Yu et al., 2014; Zhao and Zhu, 2014) However, it is clear that more research is needed to understand the role of Cl in perovskite film formation mechanism. There is also a need for development of novel methods that could yield reproducible device performances as well.

In order to achieve high PCE figures in perovskite solar cells, smooth films with high surface coverage is needed to avoid pinholes and thus leakage of generated photocurrent. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite absorber has been widely used in the literature in high efficiency devices (Noel et al., 2014). It has been found that Cl incorporation in annealed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ films is minimal (3-4%), but chloride ion doping dramatically improves charge transport (Colelle et al., 2013). Yu et al. (2014) also confirmed that negligible amount of Cl atoms are present in the perovskite film after annealing and the function of Cl^- is to facilitate the release of excess CH_3NH_3^+ . Indeed, Dualeh et al. (2014) reported that the sublimation enthalpy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (78 ± 2 kJ/mol)

is smaller than that of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (105 ± 5 kJ/mol), explaining the low content of chlorine atoms in the final perovskite film after annealing. A recent study revealed that the complete removal of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl) is vital on the photovoltaic performance of the perovskite films (Xie et al., 2015)

Chlorine atoms have been found to act as heterogeneous nucleation sites, enabling slow and smooth crystallization of perovskite film (Tidhar et al., 2014). The presence of MACl in spin casting solution greatly affects crystallization process, leading to enhanced absorption and better coverage of substrate surface (Zhao and Zhu, 2014). The Cl atoms can have a huge impact on the photovoltaic performance. Zuo and Ding (2014) used $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ and NH_4Cl as additive in precursor $\text{MAI}:\text{PbI}_2$ solution. The devices performed rather poorly without additives, whereas a PCE of 9.75% could be obtained by using NH_4Cl as additive and a record 80.11% fill factor (FF) could also be measured.

Planar perovskite solar cells have shown device performances similar to mesoporous perovskite solar cells, which incorporate TiO_2 or Al_2O_3 skeleton in electron collection layer. Here, we adopt planar perovskite solar cell structure with an aim to understand the role of Cl doping on photovoltaic performance and film forming properties of perovskite layer. In the literature, in order to optimize the device fabrication, there are a lot of records that report the sequential deposition method of PbI_2 and then introduction of MAI onto PbI_2 film by either spin coating or evaporation (Chen et al., 2014; Burschka et al., 2013; Xiao et al., 2014). Yet to our knowledge, none of those studies exploit the use of methylammonium halide mixture in formation of perovskite film. Here, we have systematically varied Cl amount in the solutions prepared for spin casting. Our results reveal that the presence of Cl significantly affects the perovskite crystallization and can be used to achieve

reproducible device performances for consistent results. This study is not intended to fabricate the highest efficiency solar cell, but to determine the effect of Cl doping on film forming properties and PCEs of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite solar cells.

MATERIALS AND METHODS

In the scope of this study perovskite solar cells were fabricated on patterned indium tin oxide (ITO) glasses with a sheet resistance of $10 \Omega \text{ sq}^{-1}$. The cleansing procedure of ITO glasses is sequential ultrasonic treatment in deionized water, acetone and isopropanol (IPA) bath, and finally a bench-top plasma cleaning procedure (PE-50 bench top cleaner, The Plasma Etch, Inc., USA) for 2 min. Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate (PEDOT:PSS) solution¹ (Heraeus Clevious pH 500) was spin coated - by filtering via a $0.45 \mu\text{m}$ filter - at 4000 rpm for 60 s on the ITO coated glass substrate. Then, the PEDOT: PSS layer was baked at 140°C for 10 min in the air. The PEDOT: PSS coated substrates were then transferred to a N_2 filled glovebox.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) and MACl were synthesized according to cited literature (Zhao and Zhu, 2014). PbI_2 and MAI:MACl blends were dissolved in N,N-dimethylformamide (DMF) and IPA with a concentration of 250 mg/mL for PbI_2 , and 10 mg/mL for blends, respectively. By using the MAI and MAI stock solutions in appropriate amounts, six different MAI:MACl blend solutions were

prepared in which weight percentages of MAI varies as 0%, 1%, 5%, 10%, 20%, and 40% in comparison to total solid content (MAI + MAI). All of the solutions were heated on a hot plate to ensure MAI, MAI and PbI_2 are fully dissolved for subsequent use. The PbI_2 solution was spun on PEDOT: PSS coated substrate at 3,000 rpm for 20 s and then the resultant film was dried on a hot plate at 70°C for 5 min. The MAI:MAI blend solution was dropped onto the PbI_2 coated substrate and waited for 20 s. Then, the substrate was spun at 2 000 rpm and then 5 000 rpm for 20 s each. During the second spin coating step, the substrate was treated with 4-5 drops of toluene (Jeon et al., 2014). The films were annealed at 110°C for 1 hour. Then, the phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) solution (dissolved in ortho-dichlorobenzene with a concentration of 20 mg/mL) was spin coated on top of the perovskite layer at 1500 rpm for 35 s. The substrate was annealed at 100°C for 10 min. The device was finished by evaporating C_{60} (20 nm), bathocuproine² (BCP) (8 nm), and Al (60 nm) in a base pressure of 2×10^{-6} mbar. The device area was defined through a shadow mask from the overlap of the ITO and aluminum electrodes (10.9 mm^2).

The current density-voltage (J-V) measurement of the devices was conducted on a computer controlled Keithley 2600 source meter under the light of an AM1.5 - Global Reference Spectrum - solar simulator with Class-A. Absorption spectra of the films were performed by a Shimadzu UV-2600 UV-Vis spectrophotometer.

¹ PEDOT:PSS is an intrinsically conductive polyelectrolyte polymer (Elschner et al, 2011), which is purchased commercially. The polymerization of ethylene dioxythiophene (EDOT) catalyzed by Fe(III) in the presence of excess peroxydisulfate. PEDOT:PSS is soluble in water and almost transparent after spin-coated on a glass. PEDOT:PSS thin films shows conducting property (Tait et al, 2013) and is commonly used as a hole transport layer (HTL) in conventional polymer solar cells (Zhao et al, 2015).

² BCP is a polymer which is a derivative of 1,10-phenanthroline with two methyl groups. This material is commonly used as a thin layer for the improvement of the electron transport in organic semiconductors (Liu and Wu, 2012). BCP has a high ionization energy of 6.5 eV (Hill and Khan, 1999), thus it facilitates the electron transport mechanism from the absorber layer to the cathode (Peumans et al,).

Atomic force microscopy (AFM) images of the samples were taken through a ParkSystems XE-100E microscope. The grain sizes were calculated by ParkSystems Corp. XEI software using watershed method. X-ray diffraction (XRD)

measurements were performed with a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer with copper K- α target X-ray tube. Film thickness measurements were determined with Ambios XP-200 step profiler.

RESULTS AND DISCUSSION

The device architecture used in this study is given in the inset of Figure 1a.

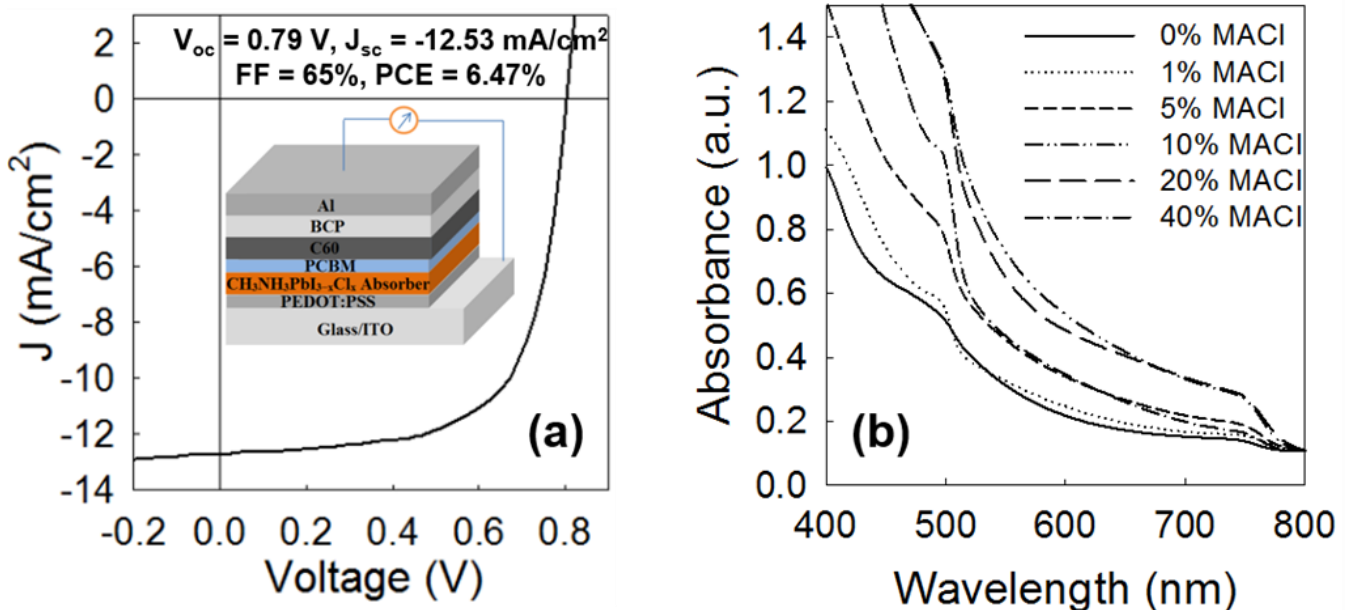


Figure 1. (a) J-V characteristics of the best device with 10% MACl doping is given along with the device architecture used in this work. (b) The variation of optical absorbance of perovskite films with MACl doping. Note that the data are normalized at 800 nm for better visualization of perovskite onset absorption among various films.

Table 1 demonstrates the photovoltaic parameters of the solar cells fabricated at various MACl doping levels. The devices without Cl doping almost showed negligible photovoltaic activity. The highest photovoltaic activity has been observed for the devices doped with 10% MACl. The best device gave a PCE of 6.47% with an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.79 V, a short-circuit density of (J_{sc}) of $-12.73 \text{ mA cm}^{-2}$, and FF of 65%

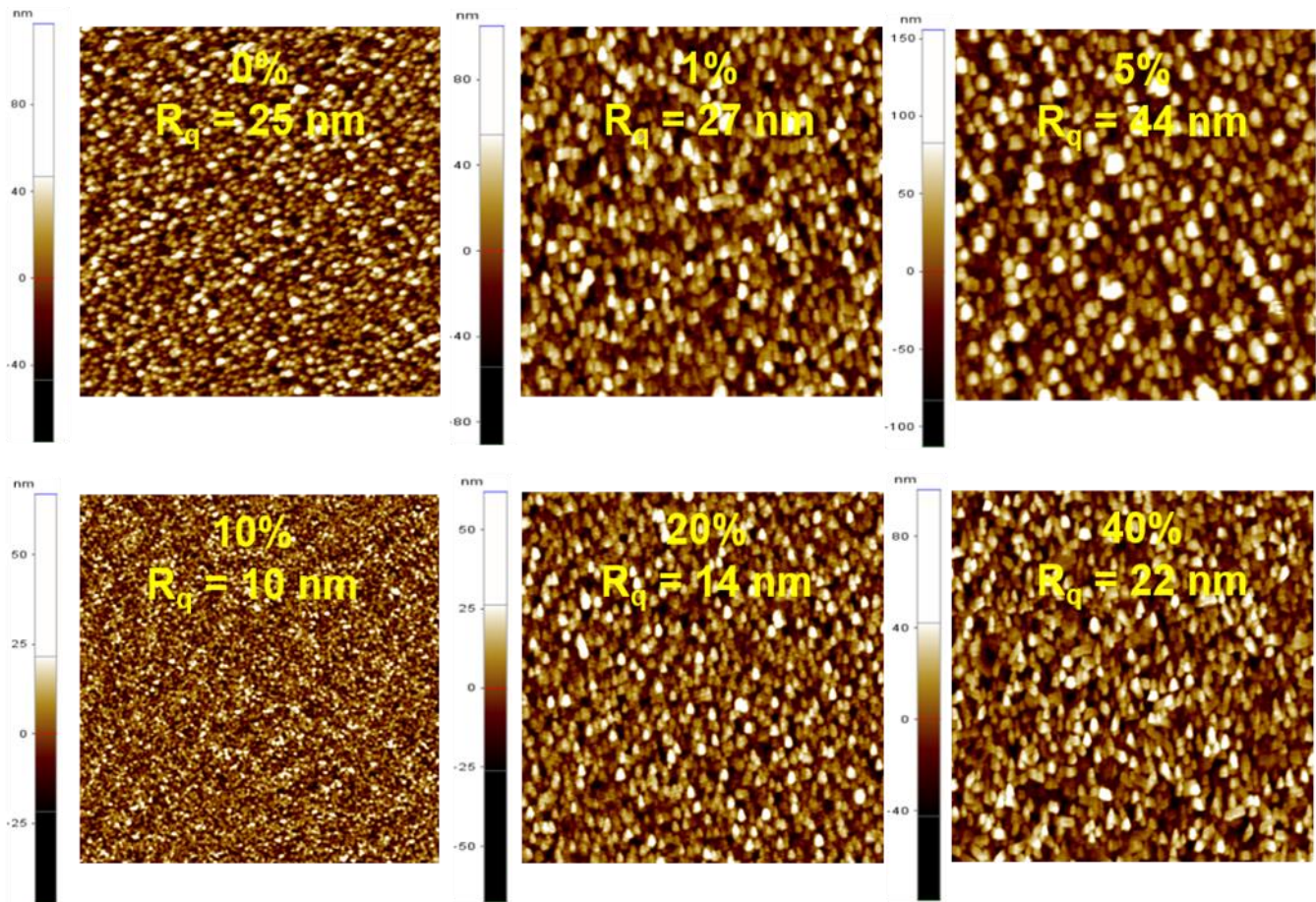
(Figure 1a). In general, the FFs of the cells with other doping concentrations were low and this had high impact on the efficiencies of the cells measured. The parasitic resistive losses and high carrier recombination of carriers are the main causes of low FF values in photodiodes. Indeed, the measured series resistance (R_s) of the cells was lowest for 10% MACl doped solar cell while others possessed quite high R_s values (see Table 1).

Table 1. Average photovoltaic performance parameters of five devices at various MACl doping levels under simulated AM1.5G illumination at 100 mW cm⁻².

Device Parameter	MACl Doping Percentage					
	0%	1%	5%	10%	20%	40%
R _s (Ω cm ⁻²)	71600	10870	206	164	4639	137731
V _{oc} (V)	0.70±0.01	0.48±0.05	0.57±0.23	0.76±0.07	0.45±0.09	0.75±0.07
J _{sc} (mA cm ⁻²)	-0.38±0.35	-1.03±0.43	-10.08±2.85	-11.57±1.01	-7.22±2.25	-0.46±0.34
FF (%)	10.3±2.0	20.0±7.9	33.7±9.1	54.1±8.0	29.7±16.1	21.0±2.2
PCE (%)	0.02±0.01	0.12±0.08	2.26±1.59	4.75±0.89	1.16±0.92	0.09±0.07

The relatively R_s values for solar cells other than 10% MACl doped solar cell could be due to incomplete perovskite formation and hence poor charge extraction from the active layer. It is important to note that device reproducibility is significantly enhanced by using MACl as additive.

Dharani et al. (2014) used sequential deposition method by spin coating PbCl₂ + PbI₂ on a mesoporous TiO₂ film. They found that best device performances could be obtained by ~6% (w/w) PbCl₂ doping, similar to our findings but with completely different device fabrication method.

**Figure 2.** AFM topography images of perovskite films at various MACl doping concentrations. Each image has an area of 5x5 μm². R_q represents the surface roughness measured for each image.

Optical absorbance of the films with and without MACl additive is given in Figure 1b. The extrapolated onset absorption of perovskite films gives a band gap of 1.57 eV, in agreement with the literature reports (Xiao et al., 2014). UV spectra have been referenced at 800 nm for better visualization of spectral differences among various films. There is little difference in the absorption profiles between 0% and 1% doped MACl films. The relatively low intensity of low energy peak at ca. 750 nm and a local maximum at ca. 500 nm indicates poor formation of perovskite crystals in both films. Upon further increase of MACl doping, both 500 nm and 750 nm peak absorptions increase in intensity. The highest absorption and most well-defined peaks are obtained for 10% MACl doped film. At 20% MACl doping, the perovskite film still display good light absorbing properties. Nonetheless, further enhancement in doping level (for example 40% MACl film) shows less well defined 750 nm peak absorbance. That is, the extent of doping is critical to ensure that the highest absorption cross section is achieved in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ thin films. The fact that the highest extinction coefficient is achieved with 10% MACl doped film correlates well with the device performance parameters given in Table 1. The typical thickness of perovskite films has been measured as 290 nm, slightly smaller than the optimum thickness of 300 nm (Momblona et al., 2014).

AFM studies were performed to evaluate the quality of the films with doping level (see Figure 2). The surface roughness (R_q) of the films changes considerably with MACl additive. R_q values of 0% MACl and 1% MACl film are essentially the same. The lowest R_q value is obtained with 10% MACl doped film. Further addition of additives makes the films non uniform.

All these results correlate very well with the device results given above. It is also interesting to note that grain size also changes with doping level. The median grain sizes are 369, 373, 400, 264, 285, and 351 nm for 0%, 1%, 5%, 10%, 20%, and 40% MACl doped films, respectively. That is, the lowest grain size is achieved with 10% MACl additive, in part explaining the low R_q value measured for this film.

We further investigated the effect of MACl doping on crystallization with XRD technique. The major diffraction peak of PbI_2 film was found at 12.8° , whereas low intensity diffraction peaks at 25.6° , 38.8° , and 52.5° can also be discerned (See Figure 3).

MACl doped films possess peaks that can be attributed to either $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Burschka et al., 2013) or PbI_2 crystals. The diffraction peaks of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystal at 14.3° , 28.6° , and 43.3° can be assigned to (110), (220), and (330) planes, respectively. The comparison of (110) plane peak of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystal with respect to strong diffraction plane peak of PbI_2 crystal can be used to evaluate the extent of perovskite film formation at various doping levels with chlorine atoms. In this regard, it can be said that the highest conversion of PbI_2 crystals to perovskite crystal occur at 10% MACl doping level. The presence of PbI_2 crystal diffraction peaks indicate the perovskite formation is not complete and may explain the relatively poorer device performances obtained from these films compared to state of art. The diffraction peaks for 0% MACl film is quite weak compared to those of other films. Without additive, perovskite crystallization occurs slowly even though all of the films were annealed at 110° for at least one hour.

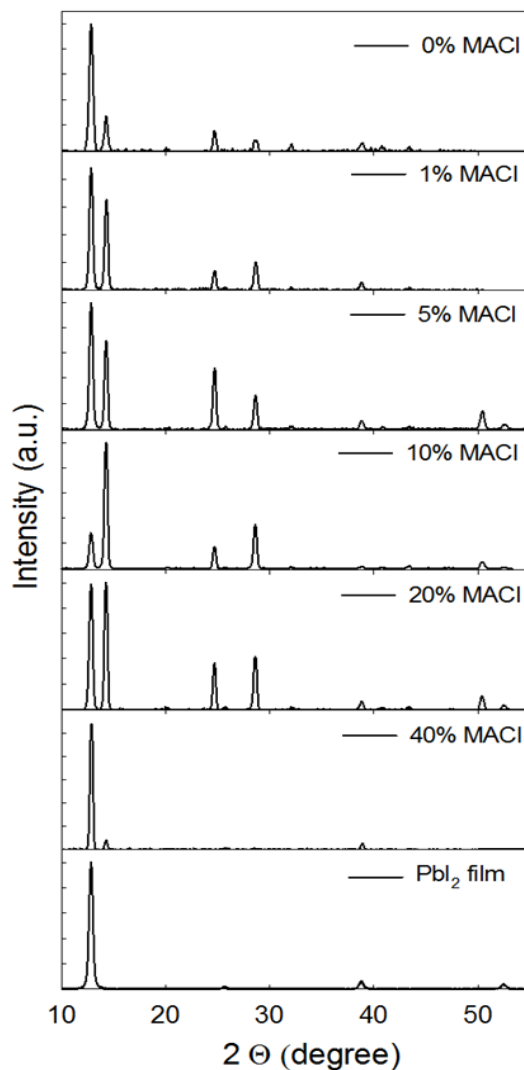


Figure 1. XRD spectra of MACl doped perovskite films and PbI₂ film on glass substrates

CONCLUSIONS

In summary, we have used MACl additive for the first time in sequential deposition of perovskite films. In this new approach, MACl is added to MAI solution in order to adjust the crystallization of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x film. The optimum MACl concentration has been found to be 10% by weight in MAI + MACl mixture dissolved in IPA. MACl as additive enhances optical absorption, induces faster crystallization of perovskite absorber, and also significantly improves surface morphology with decreased surface roughness on planar

substrate. Compared to other methods used in fabrication of solar cells, the use of MACl as additive in sequential deposition method also improves reproducibility of photovoltaic performance. Such significant performance improvement is primarily attributed to the improved morphology and the better crystallization of perovskite absorber.

ACKNOWLEDGMENTS

FMC acknowledges the support by TUBITAK BIDEB 2211-C program for funding of this work.

REFERENCES

- Burschka J, Pellet N, Moon SJ, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, Gratzel M, 2013. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499: 316-319.
- Chen Q, Zhou HP, Hong ZR, Luo S, Duan HS, Wang HH, Liu YS, Li G, Yang Y, 2014. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of American Chemical Society*, 136: 622-625.
- Colella S, Mosconi E, Fedeli P, Listorti A, Gazza F, Orlandi F, Ferro P, Besagni T, Rizzo A, Calestani G, Gigli G, De Angelis F, Mosca R, 2013. MAPb_(3-x)Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chemistry of Materials*, 25: 4613-4618.
- Dharani S, Dewi HA, Prabhakar RR, Baikie T, Shi C, Du Y, Mathews N, Boix PP, Mhaisalkar SG, 2014. Incorporation of Cl into sequentially deposited lead halide perovskite films for highly efficient mesoporous solar cells. *Nanoscale*, 6: 13854-13860.
- Dualeh A, Gao P, Seok SI, Nazeeruddin MK, Graetzel M, 2014. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chemistry of Materials*, 26: 6160-6164.
- Elschner A, Kirchmeyer S, Lovenich W, Merker U, Reuter K, 2011. PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC, pp. 50-99, New York-USA.
- Gao P, Graetzel M, Nazeeruddin MK, 2014. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy & Environmental Science*, 7: 2448-2463.
- Hill IG and Kahn A, 1999. Organic Semiconductor Heterointerfaces Containing Bathocuproine. *Journal of Applied Physics*, 86:4515-4519.
- Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seol SII, 2014. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13: 897-903.
- Liu G and Wu Y, 2012. Bathocuproine. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley&Sons Publication.
- Momblona C, Malinkiewicz O, Roldan-Carmona C, Soriano A, Gil-Escrig L, Bandiello E, Scheepers M, Edri E, Bolink HJ, 2014. Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 nm. *APL Materials*, 2: 081504.
- Noel NK, Abate A, Stranks SD, Parrott ES, Burlakov VM, Goriely A, Snaith HJ, 2014. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic Inorganic Lead Halide Perovskites. *ACS Nano*, 8: 9815-9821.
- Peumans P, Bulovic V, Forrest SR, 2000. Efficient Photon Harvesting at High Optical Intensities in Ultrathin Organic Double-Heterostructure Photovoltaic Diodes. *Applied Physics Letters*, 76: 2650-2652.
- Tait JG, Worfolk BJ, Maloney SA, Hauger TC, Elias AL, Buriak JM, Harris KD, 2013. Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110: 98-106.
- Tidhar Y, Edri E, Weissman, Zohar D, Hodes G, Cahen D, Rybchinski B, Kirmayer S, 2014. Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites: Implications for Photovoltaic Applications. *Journal of American Chemical Society*, 136: 13249-13256.

- Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J, 2014. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy & Environmental Science*, 7: 2619-2623.
- Xie FX, Zhang D, Su H, Ren X, Wong KS, Gratzel M, Choy WCH, 2015. Vacuum-Assisted Thermal Annealing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Highly Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, 9: 639-646.
- Yu H, Wang F, Xie F, Li W, Chen J, Zhao N, 2014. The Role of Chlorine in the Formation Process of " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ " Perovskite. *Advanced Functional Materials*, 24: 7102-7108.
- Zhao Y and Zhu K, 2014. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ -Assisted One-Step Solution Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118: 9412-9418.
- Zhao Z, Wu Q, Xia F, Chen X, Liu Y, Zhang W, Zhu J, Dai S, Yang S, 2015. Improving the Conductivity of PEDOT: PSS Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells via Copper (II) Bromide Salt Doping. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7: 1439-1448.
- Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song Tb, Duan HS, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y, 2014. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345: 542-546.
- Zuo C, Ding L, 2014. An 80.11% FF record achieved for perovskite solar cells by using the NH_4Cl additive, *Nanoscale*, 6: 9935-9938.

SILAR Yöntemi İle Oda Sıcaklığında Üretilen CdO Filmlerinin Yapısal Morfolojik ve Optik Özelliklerine pH Değişiminin Etkisi

Mensur ALBAYRAK^{1*}, Onur KIYAK², Harun GÜNEY³

ÖZET: Bu çalışmada oda sıcaklığında cam altlık üzerine SILAR tekniği ile büyütülen CdO ince filmlere pH etkisi araştırıldı. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV vis spektrofotometre ölçümleri alınarak incelendi. XRD sonuçları, ince filmlerin pH 11.5 ve daha yüksek değerlerde farklı açı ve düzlemlere yönelim sergilediğini gösterdi. SEM görüntüleri, filmlerin yüzey morfolojisinin pH değeri değişimi ile önemli derecede değiştiğini gösterdi. Yapılan optik soğurma ölçümleri ise pH yükselmesine bağlı olarak band aralığının arttığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: pH etkisi, SILAR, CdO, ince film

Effect of pH Change on Structural Morphological and Optical Properties of CdO Films Produced at Room Temperature by SILAR Method

ABSTRACT: In this study, pH effect was investigated on CdO thin films which were grown by SILAR technique on glass substrates room temperature. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV vis spectrophotometer measurements were examined for structural, morphological and optical properties of thin films. The XRD results showed that thin films exhibited orientation at different angles and planes at pH 11.5 and higher. SEM images showed significant changes in the surface morphology of the films with the change of pH value. The optical absorption measurements showed that the band gap was increased due to the pH increase.

Keywords: pH effect, SILAR, CdO, thin film

¹ Mensur ALBAYRAK (Orcid ID: 000-0002-8921-8705), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Ağrı, Türkiye

² Onur KIYAK (Orcid ID: 0000-0002-4024-7708), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ağrı, Türkiye

³ Harun GÜNEY (Orcid ID: 0000-0001-9877-2591), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, Ağrı, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mensur ALBAYRAK, e-mail: malbayrak@agri.edu.tr

Bu çalışma Onur KIYAK'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. Makaleni bir kısmı 18-21 Nisan 2017 tarihinde Antalya'da düzenlenen II. ICANAS Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 18.04.2019
Kabul tarihi / Accepted: 25.08.2019

GİRİŞ

Yarı iletken teknolojisinin gelişmesi, elektronik cihazların daha küçülüp kolay üretilmesini sağlamıştır. Bu kapsamda katkılı ve ya katkısız kullanıldığında çok geniş uygulama alanına sahip olan CdO son yıllarda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir (Nasser ve ark., 2017; Zhu ve ark., 2016). Kristal yapısı NaCl yapılı, direkt bant aralığı ~2.2 eV iken indirekt bant aralığı 0.8 eV olan CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe, güneş spektrumunun görünür bölgesindeki optik geçirgenliğe, yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip yarıiletken malzemedir (Aydın ve Sahin, 2017; Goodenough ve ark., 1984). Bu nedenle CdO, güneş pilleri, akıllı pencereler, fototransistörler, ısı aynaları ve gaz sensörleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Yakuphanoglu, 2011; Rajesh ve ark., 2015; Aydın ve Sahin, 2017).

Çok sayıda teknolojik ve bilimsel uygulamada bulunan tüm bu özelliklerle CdO yarı iletkenler, katkılı ve katkısız birçok teknikte büyütülebilir. Bu yöntemlerden bazıları; sprey piroliz tekniği (Bhosale ve ark., 2005), kimyasal banyo biriktirme (Suryanarayana ve ark., 1986), mikrodalga destekli yanma metodu (Raj ve ark., 2013), sol-gel spin kaplama tekniği (Turgut, 2017), elektro depozisyon yöntemi (Ganjani ve ark., 2016), magnetron püskürtme (Hymavathi ve ark., 2018), sonokimyasal yöntem (Eskandari ve Jamali-Sheini, 2018), termal biriktirme tekniği (Dakhel, 2018), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) (Sahin ve ark., 2014; Guney ve İskenderoğlu, 2017), kimyasal buhar biriktirme (Terasako ve ark., 2014) yöntemleri.

Bu yöntemler arasında SILAR nispeten basit, çevre dostu, güvenli, düşük sıcaklık uyumlu ve uygun maliyetli olduğu için umut verici bir tekniktir (Sahin ve Kaya, 2016; Akaltun ve Çayır, 2015). SILAR yönteminde katkılama yapmak için katkı yapılacak olan organik ya da inorganik madde katyonik ve anyonik çözelti içerisine ilave edilerek gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir avantajı ise

kolaylıkla üçlü hatta dörtlü bileşikler yapılabilmektedir. En önemli farklılıklarından biri de taban malzeme tercihi ve altlık boyutunun önemi olmayışıdır. SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyütme işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Guney ve Duman, 2016 ; Guney ve İskenderoğlu, 2017).

Bizde bu çalışmamızda geniş uygulama alanlarına sahip CdO yarı iletken malzemesinin özelliklerini dikkate alarak, oda sıcaklığında SILAR metoduyla büyütülerek elde ettiğimiz CdO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini pH değerindeki değişimlere göre inceledik.

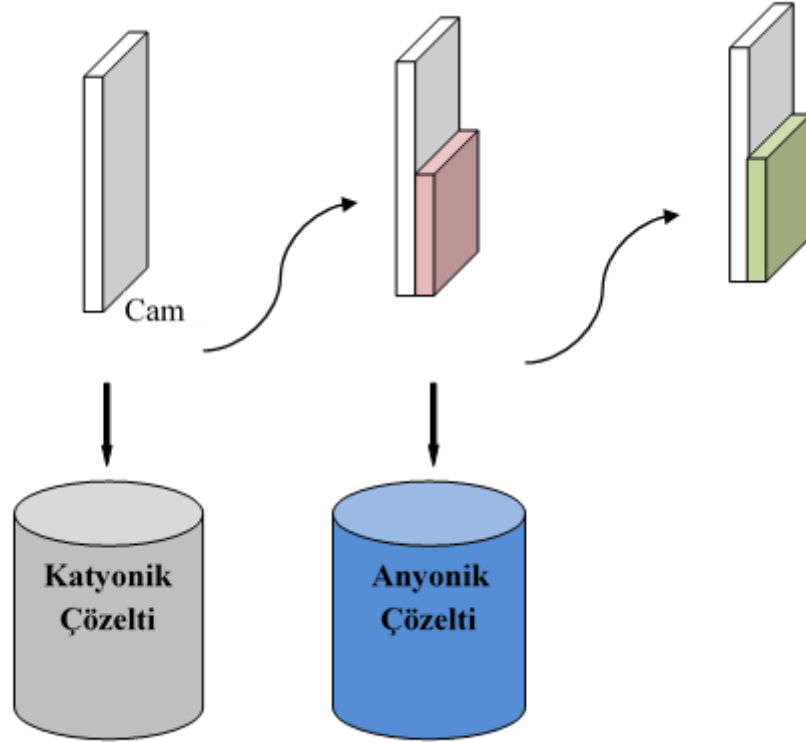
MATERYAL VE YÖNTEM

Katkısız CdO ince filmi üretilirken taban malzeme olarak cam lameller altlık kullanıldı. Deneyden önce cam lameller banyoda 5 dakika sülfürik asit çözeltisinde ultrasonik temizlendi. Deiyonize (DI) su ile durularak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Katyonik ve anyonik olan iki farklı çözelti, Şekil 1 'de gösterildiği gibi SILAR tekniği ile hazırlandı (Chaudhari ve ark., 2016).

Katyonik çözeltide Cd^{2+} kaynağı olarak 0.1 M $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ çözeltisi kullanılmıştır. Anyonik çözelti olarak ise seyreltilmiş amonyak (NH_4OH) ile pH değeri ayarlanmış deiyonize su (DI) çözeltisi kullanılmıştır. Altlık 30 sn katyonik çözeltisi içerisine daldırılarak Cd^{2+} iyonlarının yüzeyde birikimi sağlanmıştır. Altlık daha sonra 30 sn anyonik çözeltiye bu iyonlarla OH^{-1} iyonlarının bir araya gelmesi ve $Cd(OH)_2$ oluşması için daldırılmıştır. Yapılan deneyde oda sıcaklığında CdO ince filmi değişken pH altında eşit tur sayısında büyütülmüştür.

Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmleri pH 11 den başlayıp pH 11.5 e kadar 0.1 er artırılarak büyütülmüştür. Oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda pH 11.5 ve daha yüksek pH ortamlarında ince film yüzeylerinde birikmenin azaldığı gözle görülebilmekte ve bu nedenle daha yüksek pH değerlerine

çıkılmamıştır. Deney toplamda 20 turda tamamlanmış ve elde edilen numuneler 200 °C'deki fırında 1 saat süreyle tavlannmıştır.



Şekil 1. SILAR yönteminin temsili deney diyagramı

SILAR Tekniği ile büyütülen CdO' in yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini incelemek amacıyla sırasıyla PANalytical Empyrean X- Ray difraktometre ile XRD ölçümü, Zeiss-Sigma300 cihazı ile SEM ölçümü ve Shimadzu UV-1800 Spektrofotometre cihazıyla soğurma ölçümleri alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Büyütülen CdO ince filmleri aşağıda verilen Denklem 1 yardımı ile kalınlık hesabı yapılmış ve hesaplanan filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 1 'de verilmiştir (Bulakhe ve ark., 2013).

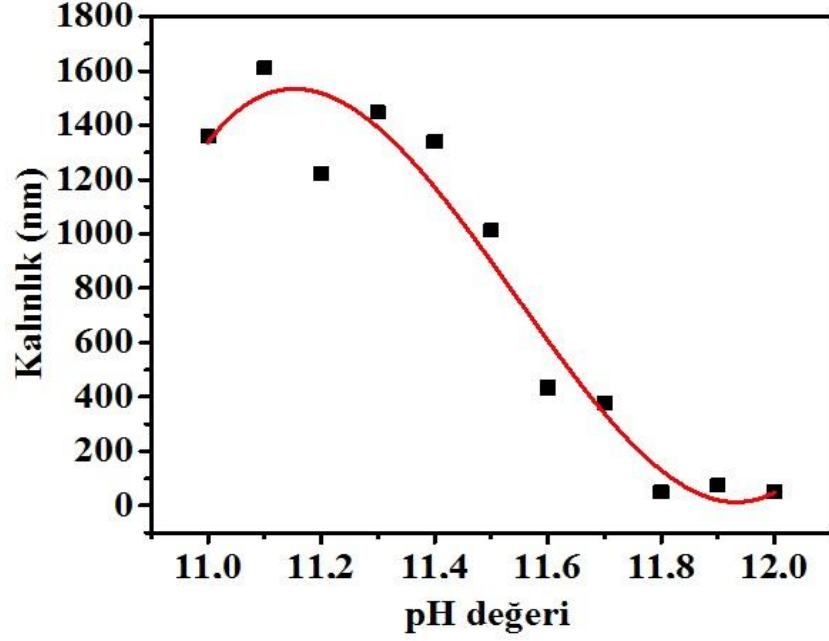
$$T = \frac{M}{\rho A} \quad (1)$$

Bu denklemde M kütle ve birimi g, ρ yoğunluk ve birimi gr/cm^3 , A ise taban malzemenin yüzey alanı birimi cm^2 dir.

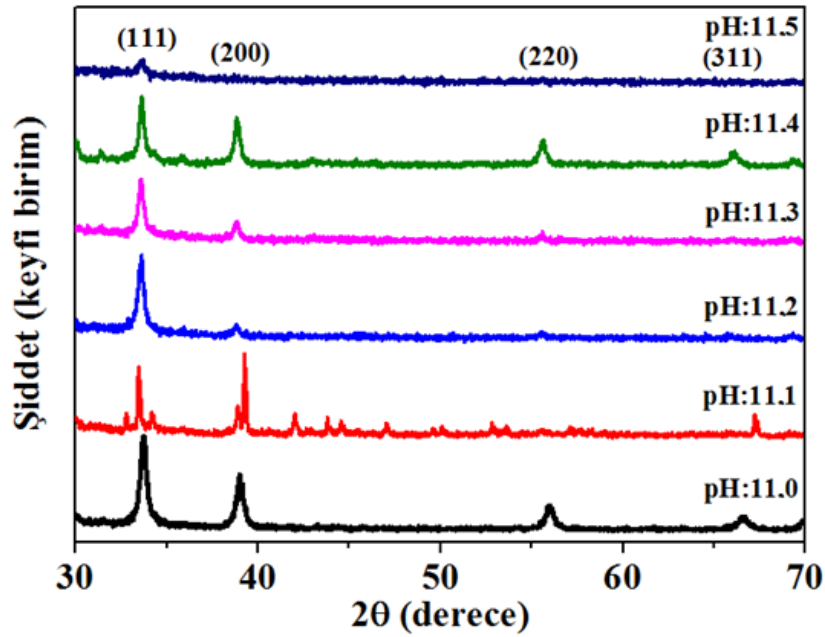
Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmlerin Çizelge 1'deki kalınlık verileri yardımı ile Şekil 2 çizilmiş ve özellikle pH 11.5 ve kademeli şekilde artırılan daha yüksek pH ortamlarından sonra kalınlık değerlerinde gözle görülebilecek bir azalma meydana geldiği gözlenmektedir.

Özellikle pH 11.5 ortamı ve kademeli şekilde artırılan pH ortamında büyütülen numune yüzeyleri istenilen derecede homojen dağılım göstermediğinden dolayı ölçümlerde pH 11.5 üzeri örnekler dikkate alınmamıştır.

CdO ince filmlerinin XRD ölçümleri alınmış ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin kalınlık grafiği



Şekil 3. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin XRD grafiği

Şekil 3'den görüleceği üzere numunelerin kristal yönelimleri yaklaşık olarak 33°, 38°, 55°, 66° açı değerlerinde ve sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine sahiptir. Böylece büyütülen CdO ince filmlerinin kübik yapıya sahip olduğunu ve pH değerinin değişimi ile bu yapının değişmediğini göstermektedir (Cavusoglu, 2018). CdO ince filmlerinin pH değerine bağlı olarak ortalama tanecik

boyutunun nasıl değiştiği XRD sonuçları yardımıyla ve Denklem 2'de verilen Scherer bağıntısı yardımıyla hesaplandı. Scherer bağıntısı;

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

ifadesi ile verilmektedir (Aydın ve ark., 2016; Cavusoglu ve ark., 2019). Bu formülde D

tanecik büyüklüğünü λ , X ışınının dalga boyunu (1.5405); β , XRD deseninin maksimum pik değerinin yarısındaki genişliğini (FWHM) ve θ ise XRD desenindeki ani yükselişin açısı değerinin yarısını ifade etmektedir (Anwar ve

Mishra, 2015; Cavusoglu ve ark., 2019). Denklem 2 yardımı ile baskın pik olan (111) düzlemi için numunelerin D değerleri hesaplanmış ve Çizelge 1’de verilmiştir.

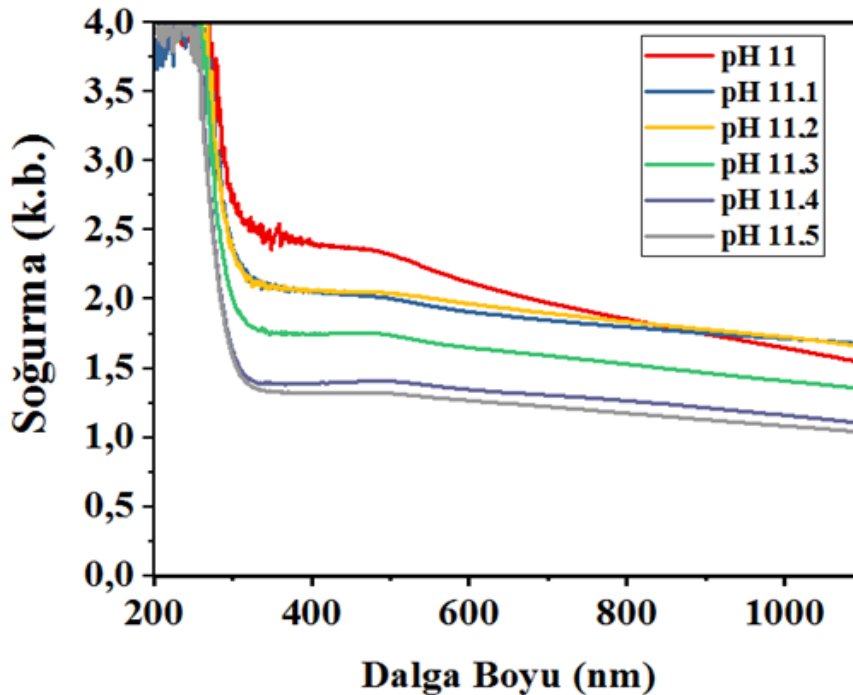
Çizelge 1. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin (111) düzlemi için hesaplanan kalınlık, gözlenen 2θ , FWHM ve D değerleri.

Numune	Kalınlık (nm)	Gözlenen 2θ (°)	FWHM	Gözlenen D (nm)
pH 11.0	1359	33.80	0.514	29.49
pH 11.1	1610	33.60	0.173	87.75
pH 11.2	1220	33.78	0.604	25.09
pH 11.3	1447	33.74	0.528	28.67
pH 11.4	1340	33.84	0.445	34.07
pH 11.5	1013	33.82	0.504	30.04

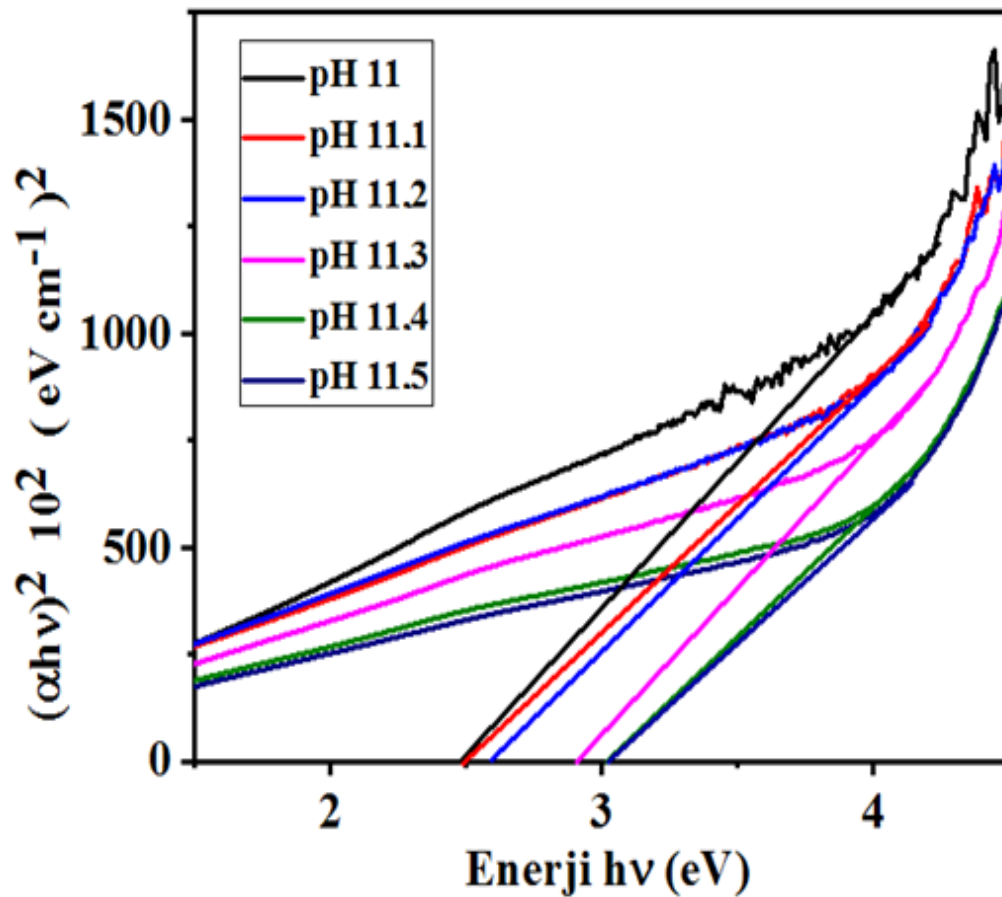
Çizelge 1’den görüleceği üzere numunelerin D değerleri pH değerinin değişimi ile önemli derecede değişim sergilemiştir. Bu değişim pH değerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Bu çözeltinin farklı pH değerlerinin CdO filmlerinin yüzey morfolojisi üzerinde bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır (Güney ve İskenderoğlu, 2018 ; Cavusoglu, 2018).

Büyütülen CdO ince filmlerin optik band aralıklarının nasıl değiştiğini belirlemek için soğurma ölçümleri alınmış ve Şekil 4’de bu ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

Soğurma grafiğinden de görüleceği üzere pH değerinin artışı ile birlikte soğurma şiddeti azalma sergilemiştir. Bu durumun pH değişimi ile birlikte XRD ölçümlerinde gözlenen kristal yapıda meydana gelen değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin soğurma grafikleri



Şekil 5. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ karşı hv grafiği

Direkt band aralığına sahip ince filmlerin (Ilıcan ve ark., 2005), soğurma katsayıları (α) ile yasak enerji aralıkları (E_g) arasındaki ilişki;

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

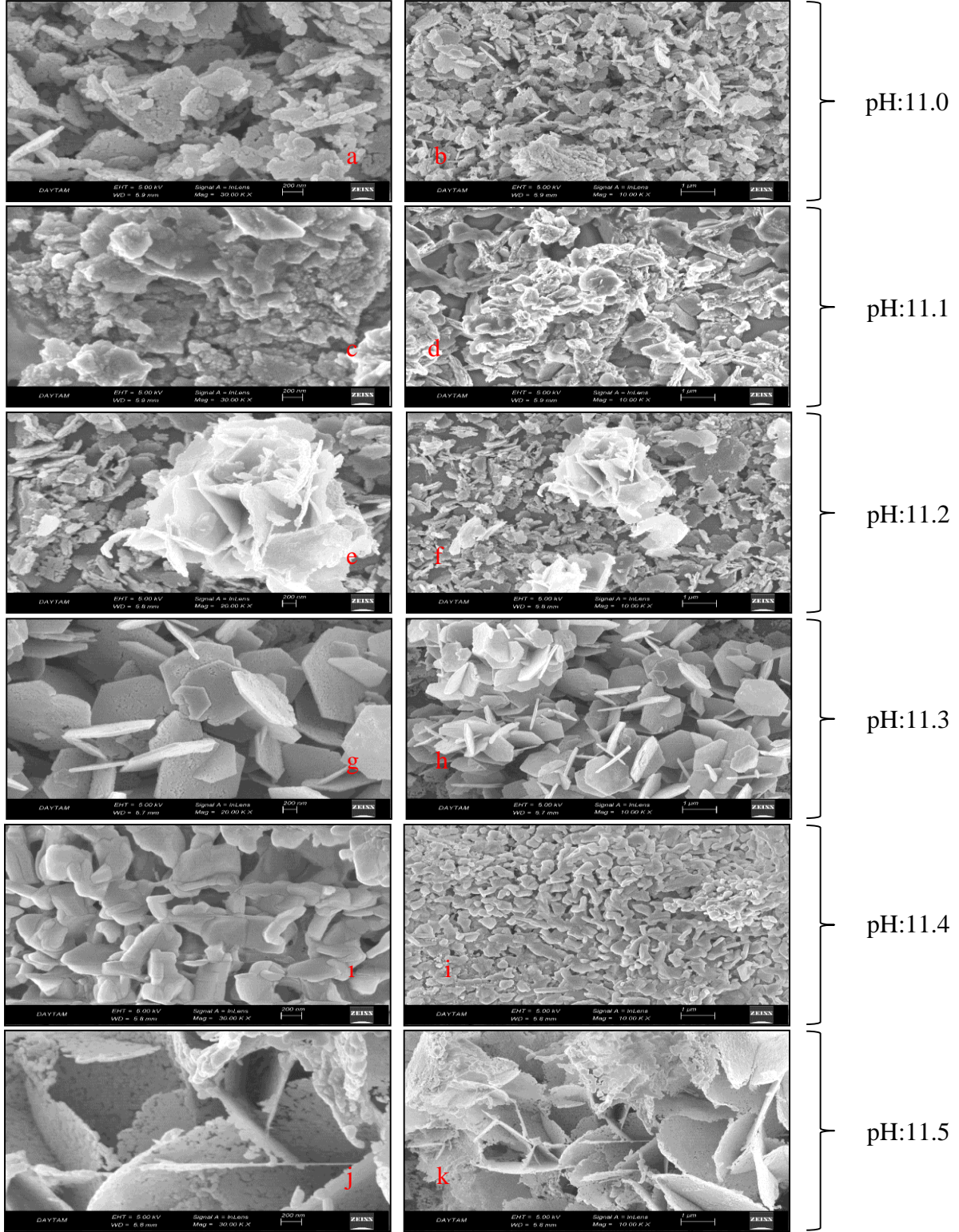
eşitliği ile verilir (Güney ve İskenderoğlu, 2018 ; Subramanyam ve ark., 1999). Burada hv foton enerjisi, A ise bağımsız bir sabittir. Bu ifadeye göre, malzemelerin direk yasak enerji aralığı, $(\alpha hv)^2-hv$ grafiğindeki lineer bölgenin $\alpha=0$ da x

eksenini kestiği noktada bulunabilir. Bu dikkate alınarak CdO ince filmler için, optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 5'den yola çıkılarak band aralıklarının değişimi Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2'den görüleceği üzere pH değerinin artışı ile birlikte elde edilen CdO ince filmlerin bant aralıkları artış sergilemektedir.

Çizelge 2. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin (111) düzlemi için hesaplanan E_g değerleri

Numune	pH 11.0	pH 11.1	pH 11.2	pH 11.3	pH 11.4	pH 11.5
$E_g(eV)$	2.48	2.49	2.59	2.88	3.02	3.03



Şekil 6. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin SEM görüntüleri

Yüzey morfolojisi bir malzemenin elektronik, optik, sensör vs. gibi özelliklerine önemli derecede etki eden bir parametredir. Büyütülen CdO ince filmlerinin pH değişimi ile yüzey değişimlerini gözlemlemek için SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 6'da gösterilmiştir.

Şekil 6'dan görüleceği üzere numuneler içerisinde Şekil 6 (i),(i) diğerlerine nazaran daha homojen yapıdadır. Ayrıca numunelerin yüzey morfolojisi çözeltinin pH değerlerinin bir fonksiyonu olarak önemli ölçüde etkilenmiştir (Cavusoglu, 2018).

SONUÇ

Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmler pH 11.0'dan başlayıp pH 11.5'e kadar 0.1 er artırılarak ince filmler üzerine pH etkisi yapısal, optik ve morfolojik olarak araştırılmıştır. XRD ölçümleri tüm CdO ince filmlerin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine sahip kübik yapıda oluştuğunu göstermiştir. Soğurma ölçümleri neticesinde yapılan hesaplamalarla elde edilen pH artışı ile band aralıklarında artış gözlenmiştir. Bu durum, numunelerin uygulamalarda kullanım amacına göre istenilen değerlere ayarlanabilmesini sağlamaktadır. Bu ancak belirli sınırlar çerçevesinde yapılabilmektedir. Bu duruma ek olarak, yüzey morfolojisinin pH değişimi ile önemli derecede değiştiği ve buna bağlı olarak da malzemelerin farklı özelliklerinin iyileştirilebileceğini göstermektedir.

Bu sonuçlar kadmiyum bazlı optoelektronik cihazların özelliklerini kontrol etmek ve geliştirmek için çok pratik olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

Akaltun Y, Cayır T, 2015. Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*. 625(2): 144–148.

Anwar S, Mishra B, 2015. Effect of bath temperature on PbSe thin films prepared by chemical synthesis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 910-916.

Aydın R, Sahin B, 2017. Farklı Oranlarda Tiyöre Katkısının Nanoyapılı Kadmiyum Oksit (CdO) Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3): 974-979.

Aydın R, Sahin B, Bayansal F, 2016. Sodium dodecyl sulfate-assisted SILAR synthesis of nanostructured cadmium oxide films. *Ceramics International*, 42 (10) : 11822–11826

Bhosale CH, Kambale AV, Kokate AV, Rajpure KY, 2005. Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films. *Mater. Sci. Eng. B* 122 (1) : 67–71.

Bulakhe RN, Shinde NM, Thorat RD, Nikam SS, Lokhande CD, 2013. Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods. *SciVerse Science Direct Current Applied Physics*, 13(8): 1661-1667

Chaudhari K, Gosavi N, Deshpande N, Gosavi S, 2016. Chemical synthesis and characterization of CdSe thin films deposited by SILAR technique for optoelectronic applications. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 1(4), 476–481

Cavusoglu H, 2018. Structural, morphological and optical studies of nanostructured cadmium oxide films: the role of pH. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(15). 12777-12784.

Cavusoglu H, Aydın R, Sahin B, 2019. A comparative study on cobalt and aluminum as a dual doping element for CdO films. *Ceramics International*, 45(1), 899-906.

Dakhel AA, 2018. Electro-optical properties of hydrogenated Si-doped CdO. *J. Electron. Mater.* 47(1): 773–777.

Eskandari A, Jamali-Sheini F, 2018. Sonochemical synthesis of Cu-doped CdO nanostructures and investigation of their physical properties. *Mater. Sci. Semicond.Process*, 74 (2) : 210–217.

Ganjiani Z, Jamali-Sheini F, Yousefi R, 2016. Electrochemical synthesis and physical properties of Sn-doped CdO nanostructures. *Superlattice. Microst*, 100 (3):988–996.

Goodenough JB, Hamnett A, Huber G, Hullinger F, Leiss M, Ramasesha SK, Werheit H, 1984. *Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds III/Physik Der Nicht-Tetraedrisch Gebundenen Binären Verbindungen III*. Springer Science & Business Media.

Guney H, Duman C, 2016. Influence of Te and Se doping on ZnO films growth by SILAR method. *AIP Conference Proceedings* Vol.1726. No. 1. p. 020122.

- Guney H, İskenderoğlu D, 2017. SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi. *Sakarya University J. Sci*, 21 1544–1549.
- Guney H, İskenderoğlu D, 2018. Synthesis of MgO thin films grown by SILAR technique. *Ceramics International*, 44 (7) : 7788-7793.
- Hymavathi B, Kumar BR, Rao TS, 2018. Post-Annealing effects on surface morphological, electrical and optical properties of nanostructured Cr-doped CdO thin films. *J. Electron. Mater.*, 47 (1) : 503–511.
- Ilıcan S, Caglar, Y, Caglar, M, 2005. CdZnS ve ZnO yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları *Sakarya University Journal of Science*, 9(1), 48-54.
- Nasser R, Othmen WBH, Elhouichet H, Férid M, 2017. Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 393 (2) : 486–495.
- Rajesh N, Kannan JC, Krishnakumar T, Bonavita A, Leonardi SG, Neri G, 2015. Microwave irradiated Sn-substituted CdO nanostructures for enhanced CO₂ sensing. *Ceramics International*, 41(10) : 14766-14772.
- Raj DS, Jayaprakash R, Prakash T, Neri G, Krishnakumar T, 2013. Impact of n-heptane as surfactant in the formation of CdO nanowires through microwave combustion. *Appl. Surf. Sci.*, 266 (1) : 268–271.
- Sahin B, Bayansal F, Yuksel M, Cetinkara HA, 2014. Influence of annealing to the properties of undoped and Co-doped CdO films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 18 (2) : 135–140.
- Sahin B, Kaya T, 2016. Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing. *Microelectronic Engineering*, 164 (8) : 88–92.
- Subramanyam K, Naidu S, Uthanna S, 1999. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. *Optical Materials*, 13(2), 239-247.
- Suryanarayana CV, Lakshmanan AS, Subramanian V, Krishnakumar R, 1986. Preparation of thin film electrodes for electrochemical solar cells-chemical bath deposition. *Bull. Electrochem.*, 2 (1) : 57–58.
- Terasako T, Ohmae K, Yamane M, Shirakata S, 2014. Carrier transport in undoped CdO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 572 (2) : 20–27.
- Turgut G, 2017. An investigation of Pb-contribution effect on the characteristic features of CdO films coated with a sol-gel spin coating technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28 (22) : 16992–17001.
- Yakuphanoglu F, 2011. Synthesis and electrooptic properties of nanosized-boron doped cadmium oxide thin films for solar cell applications. *Solar Energy*, 85 (11) : 2704– 2709
- Zhu Y, Lei P, Zhu J, Han J, 2016. Influences of indium doping and annealing on microstructure and optical properties of cadmium oxide thin films. *Applied Physics A*, 122(4) : 410-421.

Düşük Tellür Katkılı CuInGaSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Yavuz ATASOY^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ ince filmleri, külçe formundaki yapının elektron demeti ile buharlaştırılıp yüksek sıcaklıkta tavlama ile elde edildi. Örneklerin X-ışını kırınım desenleri (XRD), Raman spektrumları, yüzey görüntüleri ile atomik konsantrasyon ölçümleri alınarak katkısız ve düşük Te katkılı örneklerin yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek karşılaştırıldı. XRD desenlerinde, katkısız CIGS ince filmde, Cu(In,Ga)Se₂ ve CuIn₃Se₅ gibi bir faz ayrışımının ortaya çıktığı, Te katkısı ile beraber faz ayrışımının ortadan kalktığı görüldü. Örnekler için A₁ Raman modlarının deneysel değerleri, teorik bir yaklaşımla elde edilen değerler ile karşılaştırıldı. Yüzey fotoğrafları incelendiğinde, Te katkısı ile beraber film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin mikron-altı boyutlarında olduğu görüldü. Benzer şekilde, yapıdaki kompozisyon profilinin iyileştiği (Ga miktarının arttığı) ve hedeflenen miktarda Te'nin neredeyse yapıya girdiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Bakır, İndiyum, Galyum, Selenyum, Tellür, ince film, kalkopirit kristal yapısı, CIGS

Investigation of Structural Properties of Low Te Doped CuInGaSe₂ Thin Films

ABSTRACT: In this study, Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ thin films were obtained by evaporation of the bulk form compound with electron beam followed by annealing at elevated temperature. The X-ray diffraction patterns (XRD), Raman spectra, surface images and atomic concentration measurements of the samples were analyzed and compared with the structural properties of the undoped and low Te doped samples. In XRD patterns, it was observed that a phase separation such as Cu(In,Ga)Se₂ and CuIn₃Se₅ formed in the CIGS thin film, but with the Te content, this phase separation was disappeared. Experimental values of A₁ Raman modes of the samples were compared with the values obtained by a theoretical approach. It was seen that the film surface became more uniform and the particles formed in sub-micron dimensions as the Te content increase in the film. Similarly, it was observed that the composition profile in the structure improved (the amount of Ga increased) and that the targeted amount of Te almost entered the structure.

Keywords: Copper, Indium, Gallium, Selenide, Telluride, thin film, chalcopyrite crystal structure, CIGS

¹ Yavuz ATASOY (Orcid ID: 0000-0002-6382-992X), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Zübeyde Hanım Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı, Niğde, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yavuz ATASOY, e-mail: yavuzatasoy@ohu.edu.tr

GİRİŞ

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) bakır tabanlı I-II-VI₂ bileşik yarı iletken malzemesi, yüksek soğurma katsayısı, düşük maliyetle üretim ve esnek, hafif altlıklar üzerine kaplanabilme gibi üstün özelliklere sahip olmasında dolayı güneş pili uygulamalarında kullanılan verimli soğurma tabakalarından biridir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda, laboratuvar ölçekli küçük alanlarda (0.5 cm²) CIGS hücresinden % 22.9'luk verim elde edilmiştir (Kato ve ark., 2019). CIGS güneş pilleri, CIGS'in sahip olduğu yüksek soğurma katsayısı (10⁵ cm⁻¹) sayesinde, 1-2 µm kalınlıkta dahi gelen ışığın %90'ını soğurabilmektedir. Bu durum CIGS ince film tabanlı güneş hücresinde kullanılan malzeme miktarını azaltmakta dolayısıyla maliyetin düşürülmesine yol açmaktadır (Amin, 2011).

CuInSe₂ ince filminin optik bant aralığı 1.0 eV civarındadır (Basol, 1993). Ancak yapı içerisinde Ga'un In ile yer değiştirmesi ile beraber Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ soğurma tabakasının bant aralığı ideal bant aralığı değerine (1.4 eV) doğru ayarlanabilmektedir (Mudryi ve ark., 2013). Diğer taraftan, Ga kompozisyon oranının, x=(Ga)/(In+Ga), 0.3'ün üzerinde olduğu güneş pili uygulamalarında verimin kötüleştiği gözlenmiştir. Bu durum, Ga'un reaksiyon esnasında Mo geri kontak tarafına toplanması sonucu yapı içerisinde homojen olmayan Ga dağılımı (Ga-graded profile) ile açıklanmıştır (Dullweber ve ark., 2001; Liao ve ark., 2013).

Şu ana kadar, Cu-tabanlı üçlü ve/veya dörtlü yarıiletken bileşiklerin üretilmesi, karakterizasyonu ve güneş pili uygulamaları ile ilgili geniş kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ancak, literatürde CuIn(Se,Te)₂ (CIST), Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) dörtlü veya Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ (CIGST) beşli bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlı kalmıştır. Bu çalışmaların birinde Aissaoui ve ark., farklı Ga oranına sahip CIGT polikristal külçe malzemeler üretmişler ve Ga katkısı ile beraber *a*, *c* örgü parametrelerindeki değişimin Vegard yasası ile

uyum içerisinde olduğunu rapor etmişlerdir (Aissaoui ve ark., 2009). Diğer taraftan, Leon ve ark., ani buharlaştırma yöntemi ile büyüttükleri CIST ince filmlerin yapısal ve opto-elektrik özelliklerini incelemişler, Cu/Te ve Cu/Se oranlarına bağlı olarak optik bant aralığının 0.85 ile 1.11 eV aralığında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Bant aralığındaki değişimi, In'un tane sınırları ile yüzey bölgesinde birikmesi sonucunda gerçekleştiğini belirtmişler (Diaz ve Leon, 1995).

CIGST ince filmleri üzerine yapılan bir çalışmada, külçe formundaki malzemelerin elektron demeti yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülmesi ile CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_{1-y}Te_y)₂ filmler elde edilmiş ve reaksiyon sıcaklığının ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır (Fiat ve ark., 2014). Bu çalışmada dikkat edilmesi gereken husus, kaynak külçe malzemenin, stokiyometrik oranlarda hazırlanması ve kaplanan filmlerin 1 °C/s gibi düşük sıcaklık artış hızı ile ısıtılma maruz bırakılmasıdır. Tek hedef kaynak ile büyütülen filmlerde yüksek buhar basıncına sahip Se kaybının gerçekleşmesi olası bir durumdur. Yapıdaki Se eksikliği; i) ekstra Se katmanı kaplanması ii) yapının Se atmosferinde tavlama ile engellenebilir. Ayrıca, CIGST ince filmlerin bileşimi, faz içeriği ve kompozisyon profili çeşitli faktörler tarafından belirlenmektedir. CIGS ince filminin kalkopirit kristal formuna dönüşmesi için gerekli olan tavlama sıcaklığına ulaşma süresi, yani çıkış hızı, bu faktörlerden biri olarak gösterilebilir. Çünkü yüksek çıkış hızlarının kullanıldığı reaksiyonlarda, metalik katmanların üzerinde yer alan kalkojen tabakasının (Se ve Te) topaklanmasını önleyeceği/azaltacağı tahmin edilmektedir. CIGS kristal yapısının oluşumu esnasında benzer durumların düşük ısıtma hızlarında meydana geldiği rapor edilmektedir (Palm ve ark., 2003). Te katkı CIGS ince film üzerine gerçekleştirilen farklı bir çalışmada, termal olarak kaplanan Cu, In ve Ga metalik ve kalkojen tabakalarının tavlama ile CIGST ince

filmleri iki-aşamalı yöntemle üretilmiştir. Te katkısının ve tavlama sıcaklığının, elde edilen filmlerin morfolojisi ve faz oluşumu/ayrışması üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir (Atasoy ve ark., 2015). Yakın zamanda gerçekleştirilen bir diğer araştırmada ise Mo kaplı esnek altlıklar üzerine iki-aşamalı yöntem kullanarak CIGST ince filmlerini üretilmiştir. Detaylı yapısal incelemeler sonucunda, güneş pili optimizasyonu için, düşük Te katkısı kullanılmasıyla (%5-%25 oranında), CIGS ince filmlerinde Ga dağılımının kontrol edilebileceği sonucu önerilmiştir (Atasoy ve ark., 2018). Ancak yapılan çalışmalarda %50 Te katkılı CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri üzerine yapılan değerlendirmeler sonucu ideal soğurma katmanı için Te katkı miktarının düşük oranda önerildiği tespit edilmiş olup, bu değerlendirmeler ışığında yüksek çıkış hızlarının kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu anlamda, düşük miktarda Te katkısının CIGS ince filminin yapısal özellikleri üzerine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, düşük Te katkılı polikristal CIGST ince filmleri elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplandı ve sonra yüksek sıcaklık çıkış hızı (yaklaşık 5°C/s) kullanılarak tavlama işlemi gerçekleştirildi. Te katkısının CIGS ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisi incelendi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Katkısız ve düşük Te katkılı ($y=0.2$ ve 0.4) olmak üzere hedeflenen üç farklı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ kristal külçe (bulk) bileşikleri sentezlendi. Bunun için yüksek saflıktaki (99.999%, Sigma-Aldrich) Cu, In, Ga, Se ve Te elementleri istenilen oranlarda bir araya getirilerek boşaltılmış ($\sim 10^{-3}$ Torr) kuvars ampullerle kapatıldı. Kapalı kuvars ampuller sonra 1100 °C'deki fırına yerleştirildi ve bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra fırın oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutuldu. Homojen CIGST külçe alaşımları elde edebilmek için

kuvars ampuller, hem ısıtma hem de soğutma işlemi sırasında sürekli olarak sallandı. CIGST külçe işlemi için deneysel süreç ayrıntılı olarak açıklandığı çalışmalar vardır (Fiat ve ark., 2013).

Elektron demeti ile buharlaştırma sistemine CIGST kristal külçeleri kullanılarak CIGST ince filmleri cam altlıklar üzerine kaplandı. Ayrıca Sodyumun, CIGS'ın tane oluşumu ve elektriksel özellikleri üzerindeki pozitif etkisi olduğu bilinmektedir (Sun ve ark., 2017). Bu sebeple, CIGST bileşiğine düşük miktarda Na katabilmek için, yaklaşık 3-4 nm kalınlığında ince bir NaF katmanı kaplandı. Hem CIGST hem de NaF katmanlarının kaplama işlemi, elektron demeti buharlaştırma sisteminde bulunan iki ayrı bölmenin kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Bu sayede, CIGST ve NaF aynı vakum altında tek seferde cam altlıklar üzerine kaplanabildi. Kaplama işlemi 6×10^{-6} Torr vakum altında gerçekleştirildi ve kaplama esnasında altlık sıcaklığı 200°C'de tutuldu. Selenyum, yüksek buhar basıncına sahip olmasından buharlaştırma esnasında yapıdan kolayca ayrılabilen ve filmlerde Se-eksikliği görülmektedir. Bu sebeple selenyum kaybını telafi etmek için, ısıtma işlemi görmeyen CIGST ince filmleri üzerine, ekstra Se katmanı (%30) termal buharlaştırma sistemi kullanılarak kaplandı. Bu işlem, 4×10^{-5} Torr basıncında, filament sistemi içine yerleştirilmiş bir Mo kayıkçığındaki Se peletleri kullanılarak gerçekleştirildi. Se ve NaF katmanlarının kalınlığı, Inficon SQM 160 kalınlık profilometresi ile belirlendi. En son aşamada örnekler 550°C'de 30 dakika boyunca (5%) H₂ + (95%) Ar atmosferinde tavlandı. Sıcaklık çıkış hızı $\sim 5^\circ\text{C}/\text{s}$ olarak belirlendi. Kolay anlaşılabilmesi bakımından, $y=0$ katkısız örneği CIGS, $y=0.2$ katkılı örneği CIGST-2 ve $y=0.4$ katkılı örneği ise CIGST-4 olarak kodlandı.

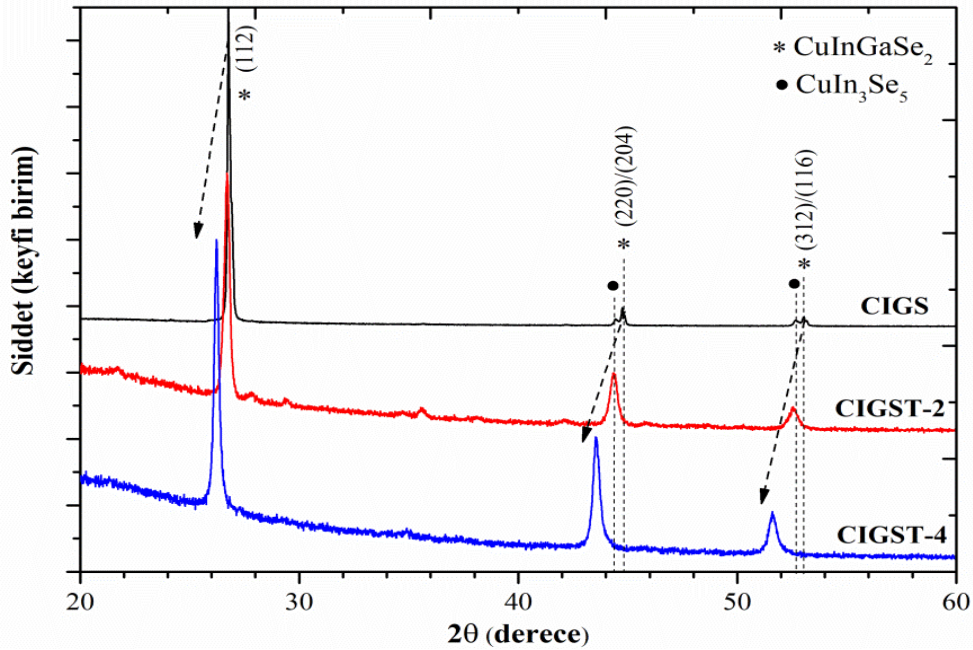
CIGST ince filmlerinin kristal yapısı ve yapısal özelliklerini belirlemek için Rigaku Smartlab difraktometresi kullanılarak X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri alındı. Örneklere ait XRD ölçümleri, oda sıcaklığında, $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ lik adımlarla alındı. CIGST

filmlerine ait Raman ölçümleri Renishaw inVia spektrometresi (uyarma dalga boyu 633 nm) kullanılarak alındı. CIGST örneklerin morfolojik özellikleri hakkında bilgi JEOL JSM 6610 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile belirlenirken, örneklerin kimyasal kompozisyonları SEM cihazına bağlı olan Inca X-act (Oxford Instruments) enerji dağılımı X-ışını spektrometresi cihazı (EDS) kullanılarak tayin edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Saf selenyum içeren katkısız CIGS ve Te katkılı CIGST-2 ile CIGST-4 filmlerin kristal yapılarını incelemek amacıyla elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 1 ile verildi. Katkısız örneğine ait kırınım deseni incelendiğinde, CIGS filminin kalkopirit yapıda büyüdüğü görüldü. Kalkopirit yapıya ait (112) düzleminde maksimum şiddette keskin bir pik görülürken, yine aynı fazın (211), (213)/(105) (220)/(204) ve (312)/(116) yansıma düzlemlerine ait pikleri de tespit edildi (JCPDS: 00-035-1102). CIGS

örneğinin kırınım deseninde karakteristik pikler haricinde ikincil fazların $2\theta = 44.4$ ve 52.7° civarında olduğu görüldü. Sadece katkısız örnekte görülen bu ikincil piklerin düzenli kusur bileşiği (ODC) olarak adlandırılan In-zengini CuIn_3Se_5 fazına ait olduğu belirlendi (JCPDS:00-051-1221). Bu faz n-tipi iletkenlik gösteren yüzey kusur fazı olarak da bilinir (Marudhahalam ve ark., 1997). Bu yapının oluşumu, CuInSe_2 (CIS) ve CuGaSe_2 (CGS) fazlarının farklı aktivasyon enerjilerine sahip olmasından dolayı serbest yüzey enerjilerinin de farklılık göstermesi ile açıklanabilir. Şöyle ki, CIS fazının aktivasyon enerjisi (~ 124 kJ/mol), CGS'den (~ 144 kJ/mol) daha küçüktür. Bu durum, CIS'in serbest yüzey enerjisinin, CGS'den daha küçük olması ile ilişkilidir (Kim, 2006). Bu duruma göre, In'un tercihli olarak yüzey bölgesine toplanması yani Ga ve In'un homojen bir dağılım göstermemesi sonucunda yapıda keskin ve tek bir profil CIGS kristal yapısı yerine, Cu(In,Ga)Se_2 ve CuIn_3Se_5 gibi bir faz ayrışımının meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 1. CIGS, CIGS-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 1'de kesikli çizgilerle gösterildiği üzere, Te katkısının artmasıyla beraber pik pozisyonlarının katkısız filmde Te katkılı

filmlere doğru küçük açılara kaydığı tespit edildi. Bununla beraber örneklerin (112) pik pozisyonlarına ait 2θ değerlerinin de sırasıyla

26,8°'den 26,7°'ye ve daha sonra 26,3°'e doğru kademeli olarak beklenildiği gibi azaldığı kayıt edildi. Bu durum, Te atomlarının CIGS yapısı içerisine girmesi ve örgü içerisinde Se atomları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Diğer taraftan, katkısız filmde meydana gelen ikili pik yapısının, Te katkısı ile birlikte ortadan kalktığı ve CIGST filmlerin tek fazlı kalkopirit kristal davranış gösterdiği tespit edildi. Bunun yanında, örneklerin (112) pik genişlikleri ile belirlenen ve kristal kalitesinin bir ölçüsü olarak tarif edilen yarı-maksimum tam genişlik (FWHM) değerlerine göre, Te katkısının (CIGST-2) artmasıyla beraber FWHM değerinin 0.16°'den 0.26°'ye çıktığı ve CIGST-4 filmi için bu değer sabit kaldığı görüldü. Bu sonuçlara göre, Te katkılı örnekler her ne kadar tek fazlı bir yapı gibi görülse de, kırınım desenlerinde tespit edilen geniş pikler, filmlerin tabakalaşmış farklı kompozisyona sahip olduğunu bizlere göstermektedir. Ancak buradaki tabakalaşma, katkısız örnekte olduğu gibi CIS ve CIGS faz ayrışmasını meydana getirecek düzeyde ve netlikte değildir. Diğer bir hususta, (112) piklerine ait FWHM değerlerine bakıldığında, CIGST beşli yapısındaki kalkojenlerin (Se ve Te) katmanlar boyunca düzgün dağılım gösterdiği belirlendi. Eğer ince film içerisinde normal olmayan bir dağılım meydana gelmiş olsaydı, Te katkısının artmasıyla kristallenmenin kötüleşmesi (FWHM değerinin artması) elde edilen çalışmalarda görülen Mo/CIT/CIS gibi ikili bir yapının oluşması beklenirdi [Herberholz ve Carter, 1995).

Raman spektrumu ile CIGS filmlerin kalkopirit kristal formda oluştuğu teyit edilebilirken diğer taraftan XRD'nin belirleyemediği ikincil fazların veya kırınım açılarının yakınlığından dolayı CIGS ile üst üste gelebilen istenmeyen Cu_{2-x}Se gibi fazların da tespiti yapılabilmektedir. Örneklere ait Raman spektrumu Şekil 2 ile gösterilmektedir. Katkısız CIGS örneğine ait spektruma bakıldığında, 175 cm⁻¹'de konumlanan baskın Raman pikinin kalkopirit formda oluşan CIGS kristal yapısının

A₁ moduna karşılık geldiği belirlendi (Mandati ve ark., 2013). Bununla beraber aynı örnek için, 211 ile 229 cm⁻¹'de görülen piklerin sırasıyla CIGS'ın B₂/E ve B₂ titreşim modlarına karşılık geldiği tespit edildi [Mandati ve ark. 2013; Papadimitrio ve ark., 2005). 151 cm⁻¹'de tespit edilen geniş pikin, Cu-fakiri CIGS filmlerinde görülen ODC fazına ait olduğu belirlendi. ODC fazının oluşumu, hem CIGS örneğinin XRD ölçümleri ile hem de literatürdeki çalışmalar ile de doğrulanmıştır (Rincon ve ark., 1998). Te katkılı örneklere ait Raman spektrumları incelenerek CIGS filmi ile kıyaslandığında, baskın Raman A₁ piklerinin daha geniş bir yapıda oluştuğu görüldü. CIGST-2 A₁ pik konumunun artan Te katkısı ile azalarak 144 cm⁻¹'den 141 cm⁻¹'e doğru kaydığı görüldü.

CIGST beşli bileşiklere üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde bu bileşiklerin Raman spektrumu üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durumu irdelemek için, bir deneysel yaklaşım metodu geliştirerek CIGST-2 ve CIGST-4 bileşiklerinin A₁ modu frekans konumu belirlenmeye çalışıldı. Neumann tarafından kalkopirit yapılarda görülen titreşim frekanslarının yakın komşular arasındaki bağ kuvvetleri ile ilişkili olması esasına dayalı bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşıma göre A₁ modunun frekansı (Neumann, 1985);

$$\nu = [2(\alpha_{\text{Cu-VIA}} + \alpha_{\text{III-VIA}}) / M_{\text{VIA}}]^{1/2} \quad (1)$$

denklemleri ile verilmiştir. Burada M_{VIA}, yapının içerdiği VIA grubuna ait elementin (Se veya Te) kütlesidir. α ise, katyon-kalkojenler arasındaki (en yakın komşular) bağ gerilme kuvvetleridir. Neuman tarafından önerilen ve çinko-blend yapılar için en yakın komşular arasındaki bağ kuvvetinin belirlenmesinde kullanılan $\alpha = AR^{-n}$ denklemi ile bir yakınlık kurulmasıyla kalkopirit yapılar için bağ gerilme kuvvetleri hesaplanabilir. Kalkopirit yapılarda, $n=3.01$ için (Neumann, 1985) bağ gerilme kuvvetleri aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$\alpha_{\text{Cu-VIA}} = (A_{\text{Cu-VIA}}) * (R_{\text{Cu-VIA}}^{-3.01}) = \{(1-x) * A_{\text{Cu-Se}}(\text{CuInSe}_2) + (x) * A_{\text{Cu-Se}}(\text{CuGaSe}_2)\} * (1-y) * \{R_{\text{Cu-Se}}\}^{-3.01} + \{(1-x) * A_{\text{Cu-Te}}(\text{CuInTe}_2) + (x) * A_{\text{Cu-Te}}(\text{CuGaTe}_2)\} * (y) * \{R_{\text{Cu-Te}}\}^{-3.01} \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{III-VIA}} = (A_{\text{III-Te}} - b_{\text{III-VIA}}) * (R_{\text{III-Te}}^{-3.01}) = \{(1-x) * A_{\text{In-Se}}(\text{CuInSe}_2) + (x) * A_{\text{Ga-Se}}(\text{CuGaSe}_2)\} * (1-y) * R_{\text{III-Se}}^{-3.01} + \{(1-x) * A_{\text{In-Te}}(\text{CuInTe}_2) + (x) * A_{\text{Ga-Te}}(\text{CuGaTe}_2)\} * (y) * R_{\text{III-Te}}^{-3.01} \quad (3)$$

Burada, “x”, (Ga/(Ga)+(In) metalik oranı iken “y” (Te)/(Te)+(Se) oranına karşılık gelmektedir. Kovalent bağ uzunlukları olan $R_{\text{III-Se}}$ ve $R_{\text{III-Te}}$ ile $A_{\text{Cu-Se}}$ ve $A_{\text{Cu-Te}}$ parametrelerinin literatür değerleri kullanılarak $\alpha_{\text{Cu-VIA}}$ ve $\alpha_{\text{III-VIA}}$ en yakın komşu atomlar arasındaki etkileşime bağlı gerilme kuvvetleri Eşitlik 2 ve 3 yardımıyla hesaplandı. Eşitlik 3’te görülen “b” değeri filmin kompozisyona bağlı bir bozulma faktörüdür.

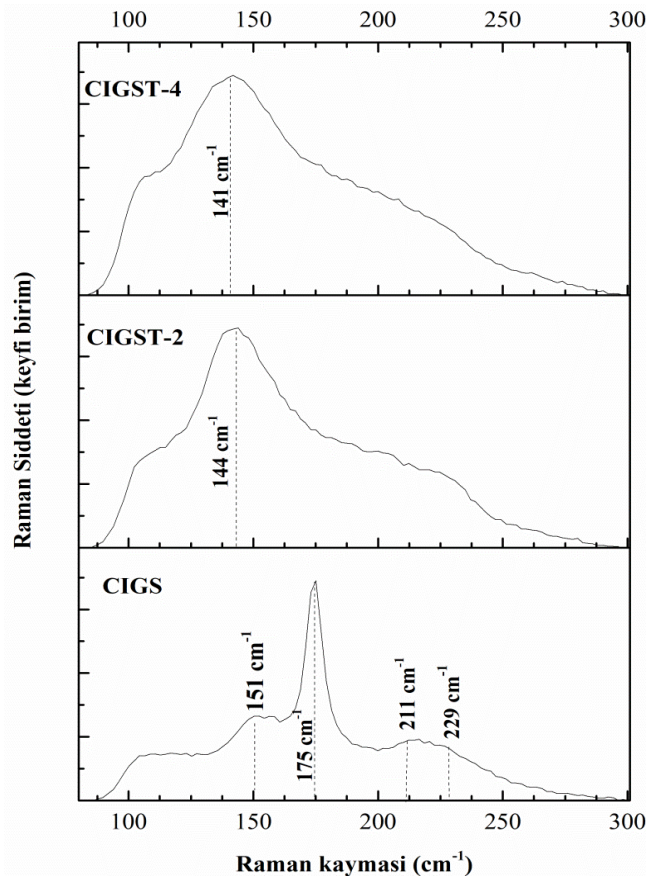
b, düzeltme parametresi Se ve Te katkılı örnekler için ayrı ayrı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$b = 30 * \{(1-x) * f_{\text{In-VIA}} + (x) * f_{\text{Ga-VIA}}\} \quad (4)$$

Burada x, Ga katkı miktarını, f ise katyon-kalkojen bağlarının iyonitesitesini ifade etmektedir. III-VIA bağlarının iyonisite değerleri birbirine yakın olup yaklaşık 0.72’dir. Belirli bir yaklaşım ile kurulan bu denklemde katyon-kalkojen bağlarının kovalent karakterde olduğu varsayılmaktadır. Ancak, özellikle, III-kalkojen bağlarının Cu-Kalkojen bağlarından çok daha fazla iyonik karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. (Xue ve ark., 2000). III-Te ve III-Se bağlarının iyonitesite etkisini azaltmak için düzeltme parametre değerleri $b_{\text{III-Te}}$ ve $b_{\text{III-Se}}$ için sırasıyla 19 ve 20 olarak Eşitlik 3’e eklendi. Elde edilen bağ gerilme kuvvetlerinin Eşitlik 1’de yerlerine yazılması ile çalışmada kullanılan örnekler için A_1 Raman modlarının teorik değerleri, deneysel ve literatür değerleri ile birlikte Çizelge 1’de verildi. Ayrıca teorik yaklaşımın doğruluğunu teyit etmek amacıyla deneysel olarak

çalışılmamış olsa da CIGT örneğinin A_1 modunun teorik değeri de Çizelge 1’de verildi. Saf Se ve saf Te içeren örneklerin teorik yaklaşımın deneysel sonuçlar ve/veya yapılmış diğer çalışmalar ile büyük uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak, katkılı her iki örnekte benzer uyuma rastlanmamıştır. Bir sonraki bölümde tartışılacağı üzere, filmleri oluşturan elementlerin atomik konsantrasyonlarındaki büyük dalgalanmaların, Raman modu için teori-deneysel dengesini olumsuz yönde etkilediği sonucunu çıkarılabilir.

CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerinin atomik konsantrasyon değerleri ve bunlara bağlı atomik oranları Çizelge 2 ile verildi. CIGS tabanlı yüksek verimli güneş pillerinde Cu-fakiri CIGS soğurma katmanı kullanılmaktadır ve Cu oranı 0.7-1.0 aralığında değişmektedir. Buna göre, özellikle CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerdeki Cu miktarının istenilen seviyeden daha düşük olduğu görülmektedir. Külçe formundaki CIGST bileşiklerinin buharlaştırılması esnasında, erime sıcaklığı Cu’ya göre nispeten düşük olan diğer elementler önce buharlaşır ve altlığa ulaşır. Ancak Cu’nun yüksek erime sıcaklığına (1085°C) sahip olmasından dolayı yapıdan buharlaştırılması ve kontrol edilmesi zordur. Örneklerdeki bakır eksikliğinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, Te katkısının artması ile beraber yapıdaki kompozisyon profilinin iyileştiği (Ga miktarının arttığı) ve hedeflenen miktarda Te’ün neredeyse yapıya girdiği görüldü.



Şekil 2. CIGS, CIGS-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin Raman spektrumları

Çizelge 1. Kalkopirit yapılı örneklerin A₁ modalarına ait deneysel-teorik değerler verildi. Ayrıca, [a] (Mandati ve ark., 2013), [b] (Rincon ve ark., 200), [c] (Erkan ve ark., 2019) kaynaklı çalışmalardan A₁ mod değerleri çizelgeye eklendi.

Örnek	A ₁ Raman Modu (cm ⁻¹)		
	Deneysel	Teorik	Referans
CIGS	175	174	175 ^[a]
CIGST-2	144	162	-
CIGST-4	141	152	-
CIGT	-	124	125 ^[b] 127 ^[c]

Çizelge 2. CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerinin EDS analiz sonuçları

Örnek	Atomik Konsantrasyon					Atomik Oranlar		
	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)	$\frac{[Cu]}{([Ga] + [In])}$	$\frac{[Ga]}{([Ga] + [In])}$	$\frac{[Te]}{([Te] + [Se])}$
CIGS	23.2	21.9	4.5	50.5	-	0.88	0.17	-
CIGST-2	14.0	25.5	6.8	45.5	8.2	0.43	0.21	0.15
CIGST-4	16.1	24.7	6.6	35.2	17.5	0.51	0.21	0.33

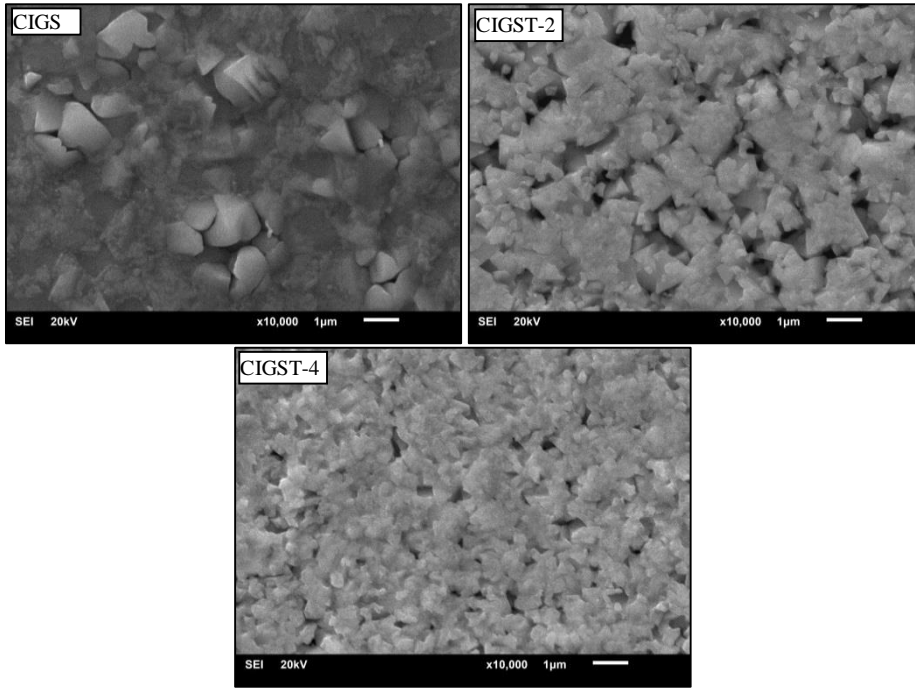
Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ örneklerinin SEM görüntüleri Şekil-3 ile verildi. Te katkısız (CIGS) filmde üst üste binmiş iki tabakalı bir yapının oluştuğu görüldü. Alt tabaka çok küçük boyutlu

tanelerden oluşurken, bu tabakanın üzerinde 0.5-1.5 µm büyüklüğünde homojen dağılıma sahip olmayan tanelerin oluştuğu tespit edildi. Te katkılı örneklerde ise tane sınırlarının belirsiz

olduğu eriyik bir yapının oluştuğu görülürken, film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin tamamının mikron-altı boyutlara düştüğü görüldü. Ayrıca CIGST-2 film yüzeyinde görülen boşlukların büyüklüğünün ve sayısının, Te katkısının artması ile beraber (CIGST-4) azaldığı göze çarpmaktadır.

Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3 ile verildi. Te katkısız (CIGS) filminde üst üste binmiş iki tabakalı bir yapının oluştuğu görüldü. Alt tabaka çok küçük boyutlu

tanelerden oluşurken, bu tabakanın üzerinde 0.5-1.5 µm büyüklüğünde homojen dağılıma sahip olmayan tanelerin oluştuğu tespit edildi. Te katkılı örneklerde ise tane sınırlarının belirsiz olduğu eriyik bir yapının oluştuğu görülürken, film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin tamamının mikron-altı boyutlara düştüğü görüldü. Ayrıca CIGST-2 film yüzeyinde görülen boşlukların büyüklüğünün ve sayısının, Te katkısının artması ile beraber (CIGST-4) azaldığı göze çarpmaktadır.



Şekil 3. CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin yüzey görüntüsü

SONUÇ

Te katkı oranı $y=0$, 0.2 ve 0.4 olan Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ ince filmleri elektron buharlaştırma sistemi ile üretildi. Tavlama filmlerin hepsinin kalkopirit yapıda kristalleştiği görülürken, Te katkısının faz oluşumu/dağılımı üzerine direkt etkisinin olduğu belirlendi. Yeni bir teorik yaklaşım ile örneklerin A₁ Raman modlarının teorik değerleri hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Te'ün film yüzeyini düzleştirmediği, film yüzeyindeki boşluk sayısını ve büyüklüğünü azalttığı görüldü. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, düşük

miktarda Te katkılı CIGS ince filmlerinin, CIGS-tabanlı güneş pillerinde alternatif bir soğurma katmanı olarak kullanılabileceği sonucuna varabiliriz.

KAYNAKLAR

- Aissaoui O, Bechiri L, Mehdaoui S, Benslim N, Benabdeslem M, Portier X, Lei H, Doualan J, Nouet H, Otmani A, 2009. Study of Flash Evaporated CuIn_{1-x}Ga_xTe₂ (x= 0, 0.5 and 1) Thin Films. Thin Solid Films, 517(7): 2171-2174.
- Amin N, 2011. Promises of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells From the Perspective of Material Properties, Fabrication Methods and Current Research Challenges. Journal of Applied Sciences, 11(3): 401-410.

- Atasoy Y, Başol B, Olğar M, Tomakin M, Bacaksız E, 2018. Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ Films Formed on Metal Foil Substrates by a Two-Stage Process Employing Electrodeposition and Evaporation. *Thin Solid Films*, 649: 30-37.
- Atasoy Y, Başol B, Polat İ, Tomakin M, Parlak M, Bacaksız E, 2015. Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ Pentenary Thin Films Formed by Reaction of Precursor Layers. *Thin Solid Films*, 592: 189-194.
- Basol BM, 1993. Preparation Techniques for Thin-Film Solar-Cell Materials - Processing Perspective. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(S3): 35-40.
- Diaz R, Leon M, 1995. Effect of the Composition and Anion Vacancies in the Band Gap and Band Levels of Cu-In-Se-Te Thin Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(6): 2803-2807.
- Dullweber T, Lundberg O, Malmström J, Bodegård M, Stolt L, Rau U, Schock HW, Werner JH, 2001. Back Surface Band Gap Gradings in Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cells. *Thin Solid Films*, 387(1): 11-13.
- Erkan S, Başol BM, Atasoy Y, Çiriş A, Yüksel ÖF, Bacaksız E, 2019. Cu(In,Ga)Te₂ Film Growth by A Two-Stage Technique Utilizing Rapid Thermal Processing. *Semiconductor Science and Technology*, 34(3): 035011-035018.
- Fiat S, Koralli P, Bacaksız E, Giannakopoulos K, Kompitsas M, Manolakos D, Çankaya G, 2013. The Influence of Stoichiometry and Annealing Temperature on the Properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ and CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, 545: 64-70.
- Fiat S, Polat I, Bacaksız E, Çankaya G, Koralli P, Manolakos DE, Kompitsas M, 2014. Optical and Structural Properties of Nanostructured CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_(1-x)Te_x)₂ Chalcopyrite Thin Films—Effect of Stoichiometry and Annealing. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(7): 5002-5010.
- Herberberholz R, Carter MJ, 1995. Investigation of the chalcogen interdiffusion in CuIn(TeSe)₂ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1996): 357-366.
- Kato T, Wu J-L, Hirai Y, Sugimoto H, Bermudez V, 2019. Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)₂. *Ieee Journal of Photovoltaics*, 9(1): 325-330.
- Kim WK, 2006. Study of Reaction Pathways and Kinetics in Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ Thin Film Growth. University of Florida, Doctoral Thesis.
- Liao K-H, Su C-Y, Ding Y-T, 2013. Effects of Ga Accumulation on the Microstructure of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin Films During Selenization. *Journal of Alloy and Compound*, 581: 250-256.
- Mandati S, Sarada BV, Dey SR, Joshi SV, 2013. Improved Photoelectrochemical Performance of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Prepared by Pulsed Electrodeposition. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(3): 031602- 031610.
- Marudachalam M, Birkmire R, Hichri H, Schultz J, Swartzlander A, Al-Jassim M, 1997. Phases, Morphology, and Diffusion in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 82(6): 2896-2905.
- Mudryi A, Gremenok V, Karotki A, Zalesski V, Yakushev M, Luckert F, Martin R, 2010. Structural and Optical Properties of Thin Films of Cu(In,Ga)Se₂ Semiconductor Compounds. *Journal of Applied spectroscopy*, 77(3): 371-377.
- Neumann H, 1985. Lattice Vibrations in AIBIIC₂VI Chalcopyrite Compounds. *Helvetica Physica Acta*, 58(2-3): 337-346.
- Palm J, Probst V, Brummer A, Stetter W, Tölle R, Niesen T, Visbec S, Hernandez O, Wendl M, Vogt H, 2003. CIS Module Pilot Processing Applying Concurrent Rapid Selenization and Sulfurization of Large Area Thin Film Precursors. *Thin Solid Films*, 431: 514-522.
- Papadimitriou D, Esser N, Xue C, 2005. Structural Properties of Chalcopyrite Thin Films Studied by Raman Spectroscopy. *Physica Status Solidi (b)*, 242(13): 2633-2643.
- Rincón C, Wasim S, Marín G, Delgado J, Huntzinger J, Zwick A, Galibert J, 1998. Raman Spectra Of The Ordered Vacancy Compounds CuIn₃Se₅ and CuGa₃Se₅. *Applied Physic Letters*, 73(4): 441-443.
- Sun Y, Lin S, Li W, Cheng S, Zhang Y, Liu Y, Liu W, 2017. Review on Alkali Element Doping in Cu(In,Ga) Se₂ Thin Films and Solar Cells. *Engineering*, 3(4): 452-459.
- Xue D, Betzler K, Hesse H, 2000. Dielectric Properties of I-III-VI₂-type Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review B*, 62(20): 13546-13551.

Electrochemical Capacitance of Annealed High-Carbon Steel in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes

Abdulcabbar YAVUZ^{1*}, Kaan KAPLAN²

ABSTRACT: High-carbon steel was heat treated in a furnace at 400 °C, 600 °C and 800 °C for 30 minutes. Annealed and non-annealed high carbon steels were immersed in aqueous (KOH and Na₂SO₄) and non-aqueous (choline chloride and urea based ionic liquid called Reline) electrolyte in order to understand their electrochemical behavior depending on different annealing temperatures. The aim of this research is to understand the heat treatment effect on capacitance performance of high-carbon steel. The areal capacitance of heat treated and non-heat treated high carbon steel was calculated based on applied elevated temperatures. The roughness of high-carbon steel increased after thermal oxidation. The current density and specific capacitance increased upon increasing annealing temperature of high carbon steel charged/discharged in KOH electrolyte. The capacitance of steel heat-treated at 800 °C was 50 times greater than that of non-annealed steel in KOH. The areal capacitance of high-carbon steel scanned in Na₂SO₄ increased as annealing temperature increased. The specific capacitance of steel annealed at high temperature in Na₂SO₄ was greater than that in KOH and in Reline electrolyte. Although non-annealed and 400 °C annealed high carbon steel was electrochemically inactive in Reline ionic liquid, the specific capacitance of steel treated at 600 °C and 800 °C increased significantly in Reline. Reline, Na₂SO₄ and KOH could be used conveniently as supercapacitor electrolyte with annealed high-carbon steels.

Keywords: Heat treatment, high-carbon steel, cyclic voltammetry, capacitance

Sulu ve Sulu Olmayan Elektrolitlerde Tavlanmış Yüksek Karbonlu Çeliğin Elektrokimyasal Kapasitansı

ÖZET: Yüksek karbonlu çelik 400 °C, 600 °C ve 800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika süreyle ısıtılma tabi tutuldu. Tavlanmış ve tavlanmamış yüksek karbonlu çeliklerin, farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak elektrokimyasal davranışlarını anlamak için sulu (KOH ve Na₂SO₄) ve susuz (Reline adı verilen kolin klorür ve üre bazlı iyonik sıvı) elektrolitler içerisine daldırıldı. Isıl işlem görmüş ve görmemiş yüksek karbonlu çeliklerin alan kapasitansı uygulanan yüksek sıcaklıklara göre hesaplanmıştır. Termal oksidasyondan sonra yüksek karbonlu çeliğin pürüzlülüğü artmıştır. Mevcut yoğunluk ve spesifik kapasitans, KOH elektrolitinde şarj/deşarj edilen yüksek karbon çeliğinin tavlama sıcaklığının artması üzerine artmıştır. 800 °C'de ısıtılma görmüş çeliğin kapasitansı KOH'daki tavlanmamış çelikten 50 kat daha büyüktü. Na₂SO₄'te tavlama yüksek karbonlu çeliğin alan kapasitansı tavlama sıcaklığı yükseldikçe artmıştır. Yüksek sıcaklıkta tavlama çeliğinin Na₂SO₄'teki spesifik kapasitansı, KOH ve Reline elektrolitinde olduğundan daha büyüktü. Tavlanmamış ve 400 °C'de tavlanmış yüksek karbonlu çeliklerin Reline iyonik sıvısında elektrokimyasal olarak etkin olmamasına rağmen, 600 °C'de ve 800 °C'de işlenen çeliğin Reline'daki spesifik kapasitansı önemli ölçüde artmıştır. Reline, Na₂SO₄ ve KOH süper kapasitör elektroliti olarak tavlanmış yüksek karbonlu çeliklerle rahatlıkla kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Isıl işlem, yüksek karbonlu çelik, döngüsel voltmetre, kapasitans

¹ Abdulcabbar YAVUZ (Orcid ID: 0000-0002-7216-0586), Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Gaziantep University, Sehitkamil, Gaziantep, Turkey

² Kaan KAPLAN (Orcid ID: 0000-0003-0631-1961), Department of Engineering Physics, Faculty of Engineering, Gaziantep University, Sehitkamil, Gaziantep, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Abdulcabbar YAVUZ, e-mail: ayavuz@gantep.edu.tr

INTRODUCTION

Steel is prepared from the mixture of some elements with iron and carbon because their physical properties could be significantly tailored by changing the ratio of alloying elements and heat treatment process. Steel can be divided into three subgroups depending on the ratio of carbon as low-carbon steel, medium-carbon steel and high-carbon steel (Krauss 2015). There are some requirements for a material to be considered as low-carbon steel. Carbon content has to be maximum of 0.3 %, manganese cannot be more than 1.65 % and silicon has to be maximum 0.6 % (Oberg et al. 2008). Low-carbon steel is mostly used in automotive industry and bridge construction. However, it must meet with some certain conditions such as formability, weldability and durable to fracture (Kao et al. 1990). Formability of steel differs according to its carbon amount inside the composition that small amount of it makes a material highly formable. With this property low carbon steels become indispensable materials for automotive industry (Chen and Yeun 2003). Medium-carbon steels have different material ratio composition. The amount of other elements in the composition of low carbon steel does not generally affect its property (Daramola, Adewuyi, and Oladele 2015). Carbon ratio of medium carbon steel is more than that of low-carbon type which is between 0.3 and 0.6 (% by weight) and manganese should be between 0.6 and 1.65 (% by weight). This type of steel is requested material in order to make shaft, axles, and railway wheels (Singh 2015). High-carbon steel (used in this study) has carbon ration between 0.6 and 1.0 (% by weight) with 0.3 and 0.9 (% by weight) manganese (Lesuer et al. 1993). With high-carbon amount, material becomes more durable and gains more strength that these properties can

be increased with higher carbon amount in the composition.

Heat treatment or annealing of a substance is a usual process that occasionally can be essential for materials to gain specific properties (Isfahany, Saghafian, and Borhani 2011; Kosturek et al. 2018; Movahed et al. 2009). In terms of steels particularly ferrous types, heat treatment effects structure and specification significantly (Totten 2006). The main reason of annealing is to change the structural properties of steel such as ductility, strength and impact durability (Hsu and Xu 2007). Annealing could change surface properties such as corrosion resistivity (Fang et al., 2015), wear behavior and electroactivity of material. Researches were conducted to understand the electrochemical behavior of non-annealed and annealed high-carbon steel (Osório et al. 2009). In this study high carbon steel is oxidized at high temperature and electrochemical behavior of annealed steel is compared with non-annealed steel in different electrolyte for supercapacitor applications. The main aim of this research is to understand the heat treatment effect on electrochemical properties of high-carbon steel obtained at 400 °C, 600 °C and 800 °C.

MATERIAL AND METHODS

High-carbon steel (CK75) was used as a working electrode in this study. Components of the steel are shown in Table 1.. Steel which had the size of 3 cm × 4 cm and 0.2 mm thick was divided into 3 equal pieces to be examined at different temperatures. Three sample pieces (each 4 cm²) were left in the furnace at 400 °C, 600 °C and 800 °C respectively and each of them held for 30 minutes. Before annealing, the surfaces of high carbon steel were ground using 600, 1000 and 2000 mesh sandpaper.

Table 1: Chemical composition of high-carbon steel used in this work.

Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	Others
Content (% wt.)	0.75	0.70	0.25	<0.025	<0.025	-	-

When the annealing process was finished, the first annealed steel sample at 400 °C was split into 3 equal pieces to be analyzed in different electrolytes. The first electrolyte was KOH (potassium hydroxide) and 1.3 cm² annealed steel at 400 °C was prepared to immerse in the 1 M KOH. However, to be able to understand which voltage range was going to be suitable for steel in KOH, firstly non-annealed steel was immersed in the alkaline media and wide voltage range was scanned by using three electrode cells with the help of the VersaSTAT 3 potentiostat device (AMETEK, the USA). Titanium coated platinum (99.9% purity) was used as a counter electrode. Ag wire or Ag/AgCl containing 3.5 M KCl solution was used as reference electrode in non-aqueous and aqueous electrolyte. The working electrode was annealed or non-annealed high-carbon steel. After non-annealed steel was polarized, it has been seen that high-carbon steel was not active as its current density was very low (typically around 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$) between -0.4 V and 0.5 V. Steels that were annealed at 400 °C, 600 °C and 800 °C were immersed in the 1 M KOH electrolyte respectively at this voltage range.

Other three high-carbon steels (annealed at 400 °C, 600 °C and 800 °C) were ready to put in the Na₂SO₄ media respectively. Non-annealed steel was again put in the 0.5 M Na₂SO₄ electrolyte in order to understand the non-active voltage range of the steel. It was observed that high-carbon steel was not active from -0.45 V to -1 V. Thereafter steel specimens annealed at different temperatures were put in the Na₂SO₄ at this voltage range. The remaining three steel pieces (annealed at 400 °C, 600 °C and 800 °C)

were prepared to cycle in Reline. Reline is an ionic liquid prepared by the mixture of 2 moles of choline chloride with 1 mole of urea (Smith, Abbott, and Ryder 2014). Non-annealed steel was scanned in Reline. It was understood that high-carbon steel was not active between -0.6 V and 0.6 V in Reline and therefore this range was used while scanning annealed low carbon steel in Reline. After all these processes, characteristics and electrochemical behavior of high-carbon steel were observed using the cyclic voltammograms. As a last step their specific capacitance dependence was calculated in every media.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic polarization of heated (at 400 °C, 600 °C and 800 °C) and without heated high-carbon steels in 1 M KOH were performed and their cyclic polarization responses are displayed in Figure 1. All experiments were conducted at a temperature of 23 ± 2 °C. In this figure potential window was chosen between -0.4 V and 0.5 V according to the non-active region that non-annealed high-carbon steel was around 0 ampere. It was observed that current densities of the samples rose with increased temperature. There was a significant increase in terms of current density when high carbon steel annealed at 800 °C was cycled in alkaline electrolyte. The cyclic voltammogram shape of high carbon steel annealed at 800 °C in KOH is the characteristic of supercapacitor behavior. The current densities of all annealed specimens have a great tendency to increase and decrease after 0.5 V and -0.4 V, respectively as shown in Figure 1. It was concluded that this potential range for high-

carbon steel in 1 M KOH was an appropriate potential window.

The specific capacitance of non-annealed and annealed high-carbon steel in KOH electrolyte was calculated and presented in Table 2. Areal capacitance was changing with increasing temperature that there was a proportional increase but not linear. The areal capacitance of non-annealed and 600 °C annealed high carbon steel is close to each other. However, areal capacitance of at 800 °C heat treated steel increased significantly and capacitance of 800 °C heat treated steel was almost 5 times higher than that of non-heat treated steel. Areal capacitance

graph of heat treated and non-heat treated high carbon steel is given in Figure 2. The areal capacitance of annealed steel was calculated using Equation 1.

$$C_A = \int \frac{i \cdot dV}{v \cdot A} \quad \text{Equation 1}$$

where C_A is the areal capacitance in F g^{-1} of annealed high carbon steel, i is the area of the cyclic voltammetric curve for oxidation in Coulombs, v is the scan rate in V s^{-1} and 'A' is the area of the heated carbon steel.

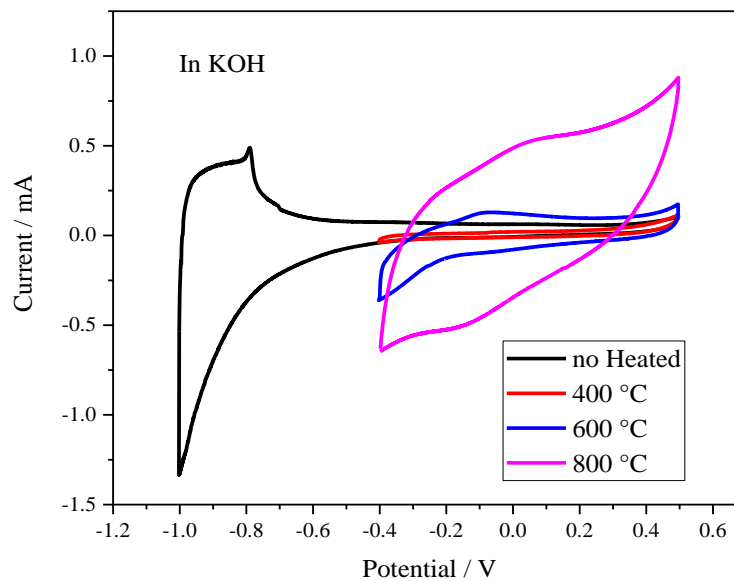


Figure 1. Cyclic voltammograms of non-annealed and annealed high-carbon steel in 1 M potassium hydroxide. Titanium coated platinum was performed as a counter electrode, Ag-AgCl was performed as reference electrode and high-carbon steel was working electrode. The scan rate was 20 mV s^{-1}

Table 2: specific capacitance values of non-annealed and annealed (at 400 °C, 600 °C and 800 °C) high- carbon steel scanned in KOH, Na_2SO_4 and Reline media

	In KOH media (mF cm^{-2})	In Na_2SO_4 media (mF cm^{-2})	In ionic liquid Reline (mF cm^{-2})
Non-annealed	0.13	3.4	0.09
400 °C annealed	0.38	5.4	0.08
600 °C annealed	1.3	11.4	1.2
800 °C annealed	6.3	12.4	1.2

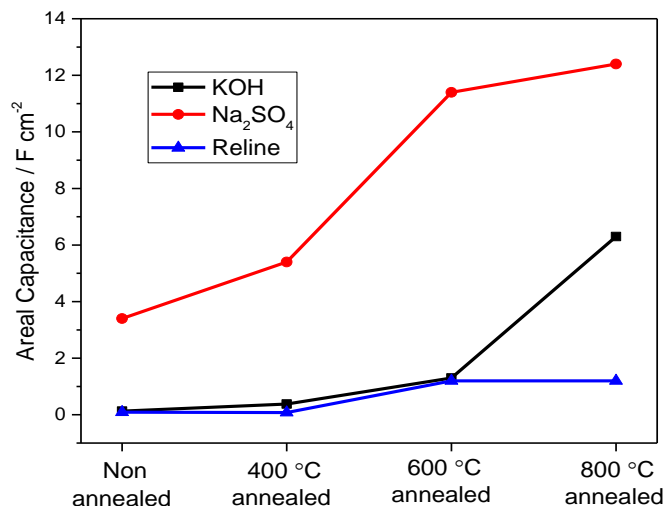


Figure 2: Areal capacitance of annealed and non-annealed high carbon steel in different electrolytes. Data were retrieved from Figure 1, Figure 4 and Figure 5

Photograph of high carbon steels depending on heat treatment is given in Figure 3. 20 mm of each steel strip was cycled in KOH. Non-annealed high carbon steel was shiny and its color was metallic grey (see the top side of Figure 3a). After KOH polarization, its color was changed to lighter metallic grey (see bottom side of Figure 3a). High carbon steel annealed at 400 °C became bluish grey as it was oxidized as presented in Figure 3b. Alkaline polarization did not significantly change the color of 400 °C annealed high carbon steel. When 600 °C and 800 °C annealing temperature were applied to high-carbon steel, its color was dark grey and brown, (see Figure 3c and Figure 3d, respectively). The color of these two metal strips was not changed after they were cycled in KOH electrolyte. The brown color of high carbon steel annealed at 800 °C refers to iron oxide that can be formed at high temperatures, particularly after around 700 °C (Chen and Yeun 2003).

Figure 4 represents the cyclic polarization of non-annealed and annealed high-carbon steel samples in sodium sulfate media. The effect of surface morphology on electrochemical

properties of FeCo₂O₄ electrodes in Na₂SO₄ electrolyte was studied elsewhere (Chodankar et al. 2017). The current density of the non-annealed steel proved that the potential window could be chosen between -0.45 V and -1.0 V because steel was electrochemically inactive in this potential range. While the potential was scanned from -0.45 V to a positive voltage, there was gaseous output both on working electrode and counter electrode that current density increased quickly to 250 mA from 0 ampere level. Besides, as can be seen in Figure 4, the current densities of annealed steels increased upon increasing annealing temperature in this media. Beyond -1.0 V, the current activity of high-carbon steel had a great tendency to decrease. Therefore, this potential range was suitable window to be able to observe the electrochemical behavior of steel in 0.5 M Na₂SO₄. The specific capacitance of non-annealed and annealed high-carbon steel in this media was calculated and it became clear that capacitance increased with temperature. The specific capacitance of annealed steel in Na₂SO₄ media was greater than that in KOH as shown in Figure 2.

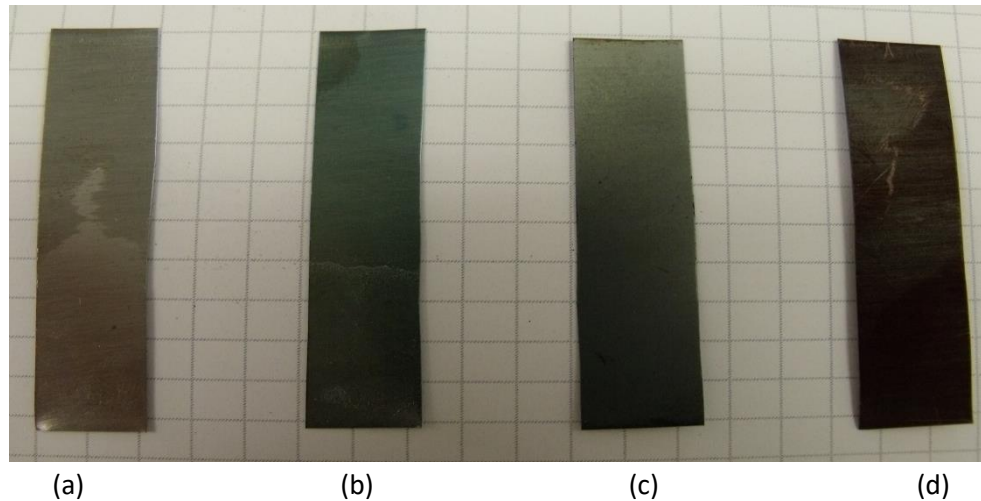


Figure 3. Photos of steel specimens after cyclic polarization process in 1 M KOH. The bottom side of the specimens was immersed in the alkaline media. Photos of a) 5 cm² (5 cm × 1 cm) non-annealed high-carbon steel, b) 5 cm² high-carbon steel annealed at 400 °C, c) 5 cm² high-carbon steel annealed at 600 °C, d) 1.3 cm² high-carbon steel annealed at 800 °C

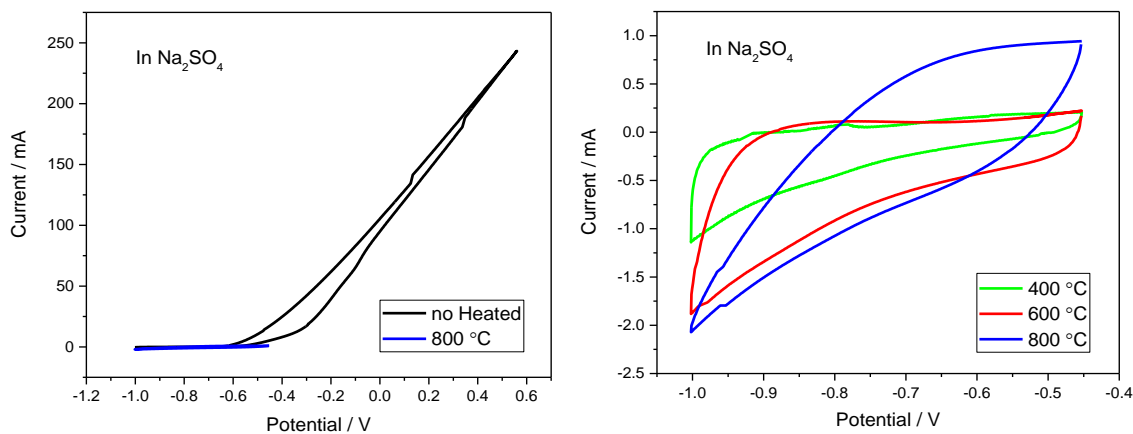


Figure 4. Cyclic voltammogram responses of high-carbon steel in 0.5 M Na₂SO₄. While green, red and blue lines represent annealed steels at 400 °C, 600 °C and 800 °C respectively, black line is the non-annealed steel at the scan rate of 20 mV s⁻¹. All experiments were performed at room temperature (20 ± 2 °C)

High-carbon steel was transferred to one of the ionic liquid: Reline. The potential window was chosen based on cyclic polarization of non-annealed steel in Reline electrolyte. First a wide voltage range from -1.0 V to 0.6 V was chosen in order to monitor the inactive potential window. The potential window between -0.6 V and 0.6 V was selected to cycle annealed high carbon steel in Reline because the cyclic voltammetric curves of steel in Figure 5 has the current density of steel around 0 ampere meaning that steel is

electrochemically inactive in this range and suitable for polarization study of heat-treated high carbon steel sheet. Electrochemical behavior of annealed steels responded differently at this potential window. The amount of current density increased with elevated temperatures, particularly after 400 °C. Reline could be a convenient electrolyte to observe electrochemical behavior of high-carbon steel annealed at high temperatures. The specific capacitance of non-annealed and annealed high carbon steel cycled

in Reline was tabulated in Table 2 and shown in Figure 2. It was realized that specific capacitance of non-annealed and annealed steel at 400 °C was similar. Although the specific capacitance of high

carbon steel cycled in Reline was increased significantly after annealing at 600 °C and 800 °C, the capacitance value obtained in Reline was less than that in the other electrolytes.

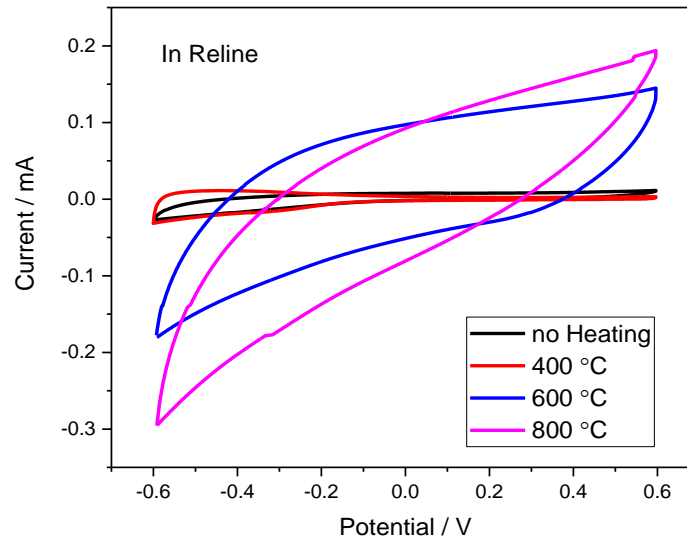


Figure 5. Cyclic voltammogram of non-annealed and annealed steel in Reline ionic liquid. Reline was prepared from 2 moles of choline chloride with 1 mole of urea (Smith, Abbott, and Ryder 2014). High-carbon steel was working electrode, titanium coated platinum was a counter electrode and Ag wire was performed as reference electrode at 20 mV s⁻¹ scan rate

CONCLUSION

High-carbon steel composed of 0.3 % of carbon and 0.4 % of manganese was annealed at 400 °C, 600 °C and 800 °C. Annealed high carbon steels were then immersed in different electrolytes KOH (potassium hydroxide), Na₂SO₄ (Sodium sulfate) and Reline in order to understand their electrochemical behavior depending on different annealing temperatures. The areal capacitance of heat treated and non-heat treated high carbon steel was calculated based on elevated temperatures. Surface morphology of non-annealed and annealed high carbon steel depending on oxidation temperature was analyzed.

High-carbon steel had a shiny surface before annealing. With the annealing process shiny surface was disappeared and oxidized layer occurred on the surface. Increasing annealing temperature caused to turn the color of high

carbon steel to darker. The oxidation layer was very obvious that turned into a brownish color after annealed at 800 °C. In KOH electrolyte the current density increased with increased temperatures that reached its maximum value at 800 °C. The capacitance of high-carbon steel annealed at 800 °C was 6.3 mF cm⁻² in KOH electrolyte and it was 50 times greater than the capacitance of the non-annealed high-carbon steel in KOH.

Electrochemical behavior of high-carbon steel in Na₂SO₄ for non-annealed steel was around 0 ampere and it was electrochemically inactive. The current density of the samples prepared at high temperature increased and reached its maximum value when high carbon steel obtained at 800 °C was cycled in Na₂SO₄. The specific capacitance of high-carbon steel in Na₂SO₄ was greater than that in KOH electrolyte. The electrochemical responses of carbon steel

annealed at 400 °C was nearly inactive the same as non-annealed steel in Reline ionic liquid. However, the current density of high carbon steel treated at 600 °C and 800 °C increased significantly in Reline. The specific capacitance values of non-annealed and annealed high carbon steel in Reline were not high compared to that in the other electrolytes. High areal capacitance and the usability of annealed high carbon steel at room temperature make these electrodes a suitable candidate for supercapacitor applications.

ACKNOWLEDGMENT

Kaan Kaplan would like to thank the Council of Higher Education for 100/2000 YOK Doctoral Scholarship program. This work was supported by Gaziantep University (project number MF.YLT.17.03).

REFERENCES

- Chen RY, Yeun WYD, 2003. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. *Oxidation of metals*, 59(5–6): 433–68.
- Chodankar NR, Dubal DP, Kwon Y, Kim DH, 2017. Direct growth of FeCo₂O₄ nanowire arrays on flexible stainless steel mesh for high-performance asymmetric supercapacitor. *NPG Asia Materials*, 9(8): e419.
- Daramola OO, Adewuyi BO, Oladele IO, 2015. Effects of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Rolled Medium Carbon Steel. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 09(08): 693–708.
- Fang XX, Zhou HZ, Xue YJ, 2015. Corrosion properties of stainless steel 316L/Ni–Cu–P coatings in warm acidic solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(8): 2594–2600.
- Hsu TY, Xu ZY, 2007. Design of Structure, Composition and Heat Treatment Process for High Strength Steel. In *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2283–86.
- Isfahany AN, Saghafian H, Borhani G, 2011. The Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of AISI420 Martensitic Stainless Steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9): 3931–36.
- Kao AS, Kuhn HA, Spitzig WA, Richmond O, 1990. Influence of superimposed hydrostatic pressure on bending fracture and formability of a low carbon steel containing globular sulfides. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 112(1), 26-30.
- Kosturek R, Najwer M, Nieslony P, Wachowski M, 2018. Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Inconel 625/Steel P355NH Bimetal Clad Plate Manufactured by Explosive Welding. In *Advances in Manufacturing*, Springer, 681–86.
- Krauss G, 2015. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. Asm International. Ohio, the USA
- Lesuer DR, Syn CK, Goldberg A, Wadsworth J, Sherby OD, 1993. The case for ultrahigh-carbon steels as structural materials. *JOM*, 45(8), 40-46.
- Movahed P, Kolahgar S, Marashi SPH, Pouranvari M, Parvin N, 2009. The effect of intercritical heat treatment temperature on the tensile properties and work hardening behavior of ferrite–martensite dual phase steel sheets. *Materials Science and Engineering: A*, 518(1-2), pp.1-6.
- Oberg E, Jones FD, Horton HL, Ruffle HH, 2008. *Machinery's Handbook 28th Edition*. Industrial Press Inc. New York
- Osório WR, Peixoto LC, Garcia LR, Garcia A, 2009. Electrochemical Corrosion Response of a Low Carbon Heat Treated Steel in a NaCl Solution. *Materials and Corrosion*, 60(10): 804–12.
- Singh R, 2015. *Applied Welding Engineering: Processes, Codes, and Standards*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann. Oxford, UK
- Smith EL, Abbott AP, Ryder KS, 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21): 11060–82.
- Totten GE, 2006. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*. 2nd Edition, CRC press. Oregon, the USA

Benzotiyazol ve 1,3,4-Tiyadiazol İçeren Tek Kristalin Sentezi ve Teorik Olarak İncelenmesi

Tuncay KARAKURT^{1*}, Hakan TAHTACI², Mustafa ER²

ÖZET: Bu çalışmada tiyadiazol ve benzotiyazol halkası içeren 3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on bileşiğinin yapısı, X-ışını kırınım yöntemi ve IR, NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmalara destek olması amacı ile de B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak teorik çalışmalar yapılarak bazı yapısal parametreler hesaplanmıştır. Özellikle kristalin reaktif bölgelerini incelemek için kısmi atom yükü ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve Hirshfeld yüzey analizleri yapıldı. Son olarak da AIM yük analizi kullanılarak moleküller arası etkileşimlerin özellikleri incelenmiştir. Hesaplanan sonuçların, X-ışını verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Benzotiyazol, X-ışını, MEP, Hirshfeld, AIM

Experimental and Theoretical Investigation of Single Crystal Containing Benzothiazole and Thiadiazole

ABSTRACT: In this study, the structure of 3-((5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl) methyl) benzo[d]thiazol-2(3H)-one containing thiadiazole and benzothiazole ring were characterized using X-ray diffraction and IR, NMR spectroscopic methods. In order to support experimental studies, some structural parameters have been calculated by using B3LYP method and 6-31G(d, p) basic set. In particular, partial atomic charge and molecular electrostatic potential (MEP) and Hirshfeld surface analyzes were performed to examine the crystalline reactive regions. Finally, the properties of intermolecular interactions were investigated using AIM charge analysis. It was observed that the calculated results were consistent with X-ray data.

Keywords: Benzothiazole, X-ray, MEP, Hirshfeld, AIM

¹ Tuncay KARAKURT (Orcid ID: 0000-0001-6944-9883), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği, 40100, Kırşehir.

² Hakan TAHTACI (Orcid ID: 0000-0002-0657-6268), Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 78050, Karabük.

² Mustafa ER (Orcid ID: 0000-0002-0868-2101), Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 78050, Karabük.

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Tuncay KARAKURT, e-mail: tuncaykarakurt@gmail.com

GİRİŞ

Benzotiyazol ve tiyadiazol sahip oldukları geniş spektrumlu biyolojik aktivitelerinden dolayı heterosiklik kimyada önemli bir sınıfı oluşturmaktadırlar. Laboratuvar ortamında bu bileşikler ihtiva eden çeşitli ilaç etken maddeleri sentezlenmiş ve yapılan farmakolojik çalışmalar sonrasında bu ilaçlar hastalıkların tedavisi için insanlığın hizmetine sunulmuştur. Benzotiyazoller zayıf bazik özellik gösteren ve çeşitli biyolojik aktiviteye sahip heterosiklik bir bileşiktir. Benzotiyazoller sahip oldukları biyolojik aktivite ile günümüz bilim dünyasında büyük ilgi çekmektedir. Biyoorganik alanında, tıbbi kimyada ve ilaç kimyasındaki uygulamalarda yaygın olarak yer almaktadırlar (Alam ve ark., 2017). Benzotiyazoller; antitümör, antimikrobiyal, antidiyabetik, antikonvülzan ve antienflamatuvar gibi farklı biyolojik aktivitelerinden dolayı ilgi çekici maddeler olup, heterosiklik bileşiklerde önemli bir sınıf olarak gösterilirler (Lindgren ve ark., 2014). Benzotiyazol ve türevleri tıbbi kimyada terapötik (tedavi edici) ajan olarak önemli bir sınıf oluştururlar. Literatür taraması bu bileşiğin antitümör ve antioksidan aktivitelerini içeren farklı farmakolojik etkiyle ilişkili olduğunu açığa çıkarmıştır (Gabr ve ark., 2014). Benzotiyazol ve türevleri delokalize olmuş π elektron sistemlerine sahiptir, bu ise benzotiyazol ve türevlerinin π - π etkileşimleri yoluyla DNA moleküllerine bağlanma olanağını sağlamıştır. Bundan dolayı antitümör, antiinfektivite, antifungal veya antihelmitik aktivite gibi kompleks biyolojik özellikler sergilerler (Asati ve ark., 2015). 2-Aril benzotiyazol gibi çeşitli benzotiyazoller benzersiz yapılarından dolayı daha çok dikkat çekmekte olup bu bileşikler radyoaktif amiloid görüntüleme ajanı ve antikanser ajanı olarak kullanılmaktadır (Alam ve Lee, 2017). 1950'li yıllarda 2-aminobenzotiyazoller hakkında yoğun çalışmalar yapılmış, bu bileşiklerin tıbbi kimyada ayrıcalıklı yapılardan biri olduğu belirtilmiş ve kanser hücrelerinde sitotoksik etki gösterdiği bildirilmiştir (Alam ve Lee, 2017). Tiyadiazol

yapılarında simetrik pozisyonda bulunan üç heteroatomun varlığı bu yapıların ilgi çeken fizyolojik özelliklere sahip olmasına neden olmuştur. Son yıllarda tiyadiazol bileşiklerinin farklı sınıfları yoğun araştırmalara konu olmuştur. Tiyadiazol bileşikleri sahip oldukları antimikrobiyal, antienflamatuvar, antikonvülzan, antioksidan, antikanser ve antifungal aktiviteleri ile ilgi çekici biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. 1,3,4-Tiyadiazollerin aktivitesinin =N-C-S molekül yapısının varlığından kaynaklanması mümkündür (Noolvi ve ark., 2016).

İki elektron verici azot sistemi (-N=C-S) hidrojen bağlama alanı ile birlikte molekülün farmakodinamik etkisi ile reseptörlerin daha iyi bağlanmasına yardımcı olur (Tang ve ark., 2016). 1,3,4-Tiyadiazoller heterosiklik ve tıbbi kimyada benzersiz yapıları ile anahtar motif rolü oynarlar. Örneğin; piyasada mevcut olarak bulunan Asetazolamid, Metazolamid, Sülfametizol gibi birçok ilaç 1,3,4-tiyadiazol molekülü içerir. Son günlerde 1,3,4-tiyadiazol türevi bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antienflamatuvar, anti-anksiyete ve antitüberküloz aktiviteleri gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip olduğu yayınlanmıştır. Schiff bazı içeren 1,3,4-tiyadiazol türevi bileşiklerin de antikanser, antibakteriyel, antidepresan, antidiyabetik ve antifungal aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Bazı bilim adamları da Alzheimer hastalığının tedavisinde potansiyel bir ilaç olarak görülen 1,3,4-tiyadiazol türevi bileşikler üzerinde yoğun olarak çalışmaktadır (Tang *et al.*, 2016).

Sentezlenen bu bileşiğin, deneysel çalışmalarına destek olmak amacıyla teoriksel olarak IR, NMR, spektrumları, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, Hirshfeld yüzey ve AIM yük analizi çalışmaları yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Spektroskopik Ölçümler

Bu çalışmada sentezlenen kristalin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Agilent Annual Refill (400 MHz) cihazında, IR spektrumu da

PerkinElmer Infrared Spektroskopisi (FT-IR) cihazında ATR'de alınmıştır. Maddelerin erime noktaları Thermo Scientific IA9000 cihazında belirlenmiştir.

Kristalin Sentezi 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (2)'in sentezi

Çift boyunlu bir balon içerisinde benzo[d]tiyazol-2-ol (15,12 g; 0,10 mol) ve potasyum hidroksit (5,61 g, 0,10 mol) etil alkol içerisinde çözüldü. 2-Kloroasetonitril (7,55 g; 0,10 mol) reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat reflaks edildi. Oluşan ürün sinterli huniden süzüldü. Süzüntü DMF-EtOH (1:6) çözücü karışımından kristallendirildi ve elde edilen saf madde vakum etüvünde P₂O₅ ile kurutuldu. Son olarak da FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektroskopisi kullanılarak sentezlenen bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Sarı kristal, verim: 16.59 g (%87), E.N. 69-70 °C (DMF-EtOH, 1:6). IR (ATR, cm⁻¹): 3034 (Ar-CH), 2981 (Alifatik CH), 2263 (CN), 1739 (C=O), 1665 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 4.83 (s, 2H, -CH₂), Ar-H [7.66 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.31 (m, 2H), 7.20 (m, 1H)]. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 43.86 (-NCH₂), Ar-C [111.83 (CH), 121.64 (CH), 123.91 (CH), 126.72 (CH), 135.62 (C), 137.19 (C)], 115.69 (CN), 170.43 (C=O).

3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (3)'un sentezi

Yuvarlak dipli bir balona 2 bileşiği (0,075 mol)'nin 40 ml trifloroasetik asitteki çözeltisine tiyosemikarbazit (0,100 mol) ilave edildi. Karışım 4 saat 60°C'de reflaks edildi. Bu sürenin sonunda, reaksiyon karışımı 200 ml buz-su karışımına döküldü ve seyreltik amonyak ile nötralize edildi. Elde edilen madde sinterli huniden süzüldü. Elde edilen katı madde sırasıyla saf su, etil alkol ve dietil eterle yıkandı. Daha sonra madde DMF-EtOH, (1:2) çözücü karışımı ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Saf madde vakum etüvünde P₂O₅ ile kurutulur (Şema 1). Son

olarak da FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, spektroskopisi kullanılarak sentezlenen bileşiğin yapısı aydınlatıldı Açık kahverengi kristal, verim: 16.55 g (%84), E.N. 238-240 °C (DMF-EtOH, 1:2). IR (ATR, cm⁻¹): 3271-3158 (-NH₂), 3035 (Ar-CH), 2979 (Alif. CH), 1740 (C=O), 1667 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 5.32 (s, 2H, -CH₂), Ar-H [7.66 (d, J=8.4 Hz, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.20 (m, 2H)], 7.24 (s, 2H, NH₂). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 41.13 (-NCH₂), Ar-C [112.13 (CH), 121.77 (CH), 123.51 (CH), 124.04 (CH), 127.15 (C), 136.60 (C)], Tiyadiazol-C [152.14 (C), 169.24 (C)], 170.15 (C=O).

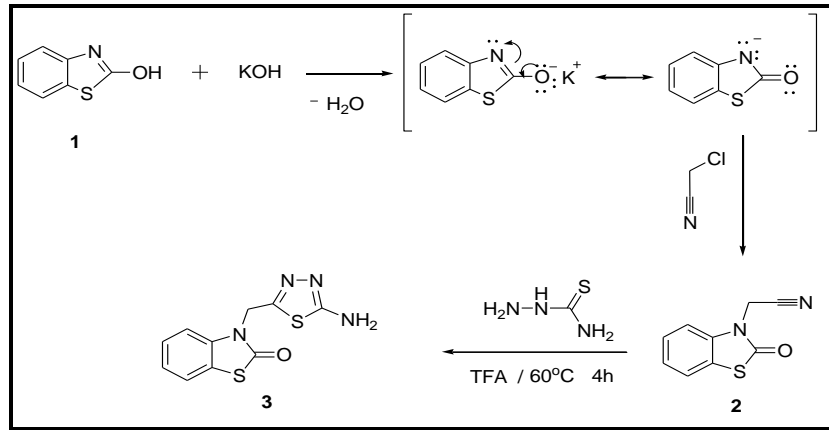
X-Işınları Yapı Belirleme ve Teorik Yöntemler

Kristalin X-ışını kırınım verileri Bruker AXS APEX CCD (Bruker, 2008) difraktometresi ile MoK α ışını ile toplandı. Kristalin yapı çözümü SHELXT-2014 (Sheldrick, 2015b) direkt yöntemler kullanılarak, yapı arıtımı ise en küçük kareler yöntemi kullanılarak SHELXL-2014 (Sheldrick, 2015a) yazılımı ile yapılmıştır. Yapı çözümü ve arıtımı için Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) programı kullanılmıştır. Bileşikle ilgili teorik hesaplamalar, 6-31G(d,p) temel setli (Foresman ve ark., 1996), DFT (B3LYP) (Becke, 1993; Lee ve ark., 1988) teorisini kullanan Gaussian09 programı (Frisch ve ark., 2009) ve sonuçları görselleştirmek için de Gausview 5 programı (Dennington ve ark., 2009) ile kullanıldı. Katı fazda, Hirshfeld yüzey analizi için de CrystalExplorer 17 (Turner ve ark., 2017) programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kristalin X-ışını Yapı Analizi

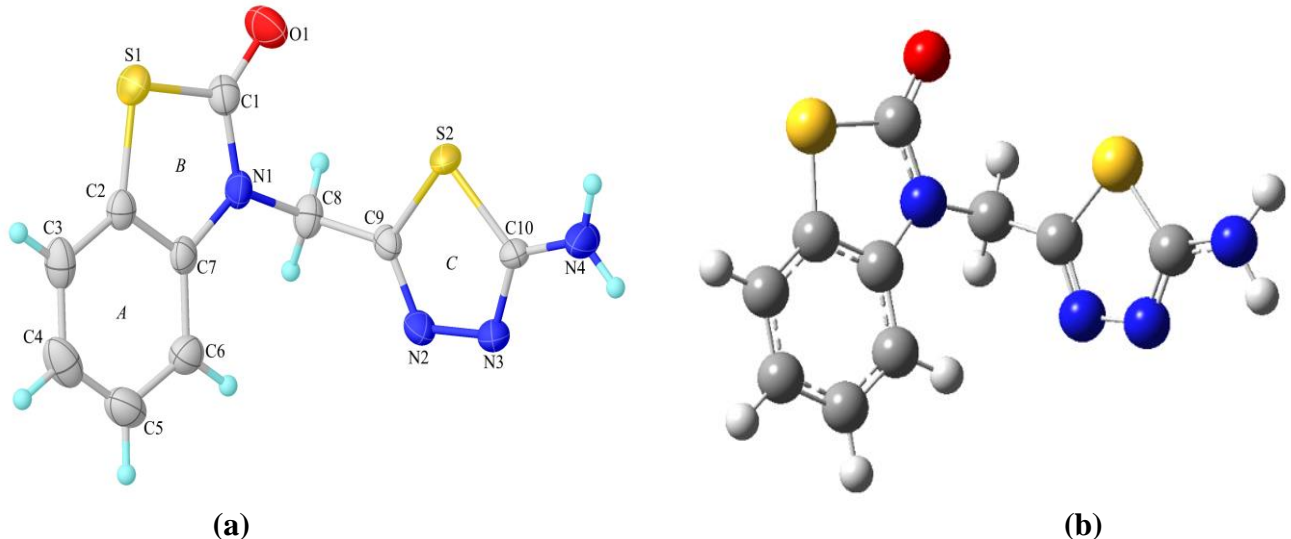
C₁₀H₈N₄OS₂ kristaline ait veri toplama ve arıtım sürecindeki veriler Çizelge 1'de, molekülün, x-ışınları ile elde edilen bir diyagramı Şekil 1a'da ve gaussian programında kullanılan giriş molekülü, Şekil 1b'de verilmiştir.



Şema 1. 3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (3) bileşiğinin oluşum mekanizması

Şekil 1a'da gösterilen molekül, simetrik birimde birbirine paralel olan benzotiyazol (A ve B) ve tiyadiazol (C) halkalarına sahiptir. Bu halkalar arasındaki açılar; $A/B=1.25(18)$, $A/C=69.44(19)$ ve $B/C=69.25(17)^\circ$ 'dir. Molekülün tiyadiazol halkasındaki $C9=N2$ ve $C10=N3$ bağ uzunlukları, bunlara karşılık gelen tekli bağ uzunluklarından daha kısa olduğu görülmektedir. Bu bağ uzunlukları sırasıyla, 1.288(5) ve 1.305(5) Å olarak bulunmuş olup literatür değerleri (Er ve ark., 2016) ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca tiyadiazol halkası içinde yer alan C-S bağı, sp^2 hibritleşmesine sahip olan karbon atomu içerir. Deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 2'de gösterilmiştir. Kristalde moleküller arası N-H...N ve N-H...O hidrojen bağları ve π - π etkileşimi gözlenmiştir. Moleküller birbirine bu etkileşimler ile bağlanmıştır. N-H...N ve N-H...O hidrojen bağları simetri

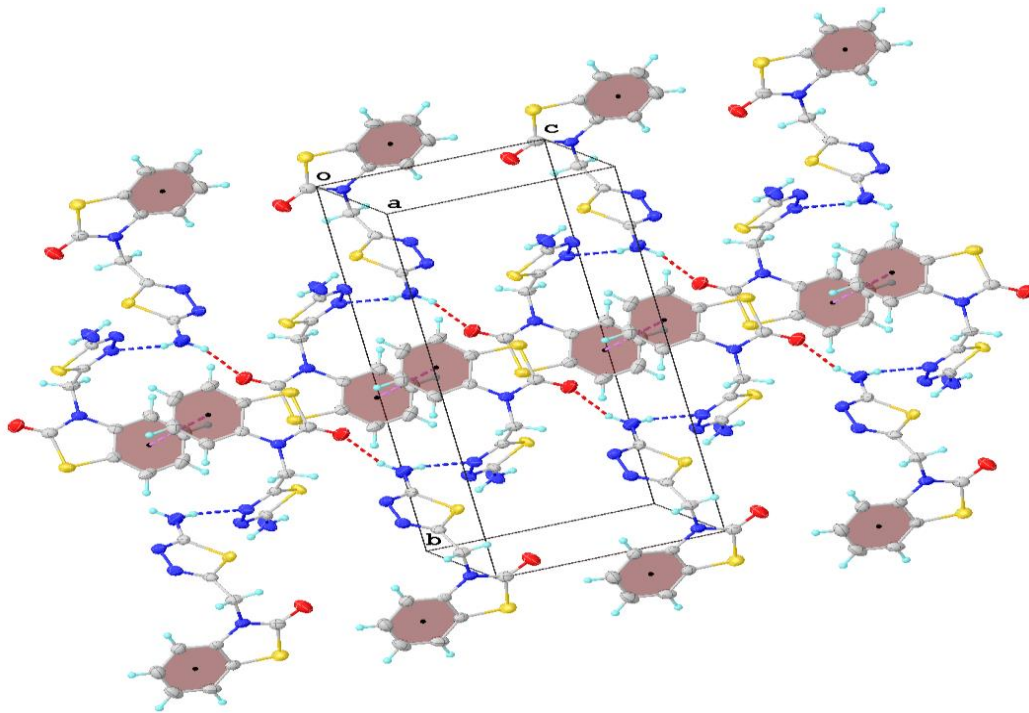
merkezlerine göre sırasıyla C(5) ve C(9) zincir motiflerini oluşturduğu gözlenmiştir. N-H...N etkileşiminde oluşan bağda N4 atomu, H4a ve H4b protonları vasıtasıyla ($1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$) konumunda bulunan N2 atomuna bir hidrojen-bağ vericisi olarak davranmıştır. Aynı şekilde N-H...O etkileşiminde oluşan bağda N4 atomu, H4a ve H4b protonları vasıtasıyla ($1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$) konumunda bulunan O1 atomuna bir hidrojen-bağ vericisi olarak davranmıştır. Ayrıca A halkaları arasında π - π etkileşimleri gözlenmiştir. A halkalarının merkezleri arasında 3.839 (2) Å uzaklık olduğu tespit edilmiştir. Çözüm işlemi sonunda bulunan yapıya ait birim hücre içerisindeki hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri ile paketlenme çizimleri sırasıyla Şekil 2'de, hidrojen bağlarına ait bilgiler ise Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 1. $C_{10}H_8N_4OS_2$ Kristalinin (a) deneysel (b) hesaplanan şekilleri

Çizelge 1. C₁₀H₈N₄OS₂ kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₀ H ₈ N ₄ OS ₂
Molekül Ağırlığı	264.32
Sıcaklık/K	293(2)
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
a(Å)	7.2087(8)
b(Å)	18.5770(18)
c(Å)	8.3605(9)
α(°)	90
β(°)	91.052(4)
γ(°)	90
Birim Hücrenin hacmi /Å ³	1119.4(2)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.568
μ/mm ⁻¹	0.463
F(000)	544.0
Kristal boyutu /mm ³	0.21 × 0.17 × 0.15
Radyasyon	MoKα (λ = 0.71073)
θ aralığı/°	6.064-49.932
İndeks Aralığı	-8 ≤ h ≤ 8, -22 ≤ k ≤ 22, -9 ≤ l ≤ 9
Toplanan Yansıma	42500
Bağımsız yansıma	1949 [R _{int} = 0.0405, R _{sigma} = 0.0157]
Parametre sayısı	155
Goodness-of-fit on F ²	1.103
Sonuç R indeksi [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1905
Sonuç R indeksi [all data]	R ₁ = 0.0526, wR ₂ = 0.1916
Δσ _{max} , Δσ _{min} (e/ Å ³)	0.41/-0.30
CCDC	1905172

**Şekil 2.** C₁₀H₈N₄OS₂ kristalinin simetri eksenleri ile kendini tekrarlaması

Çizelge 2. Kristale ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4- H4a...N2 ⁱ	0.86	2.11	2.895(5)	151
N4- H4b...O1 ⁱⁱ	0.86	2.15	2.988(5)	166

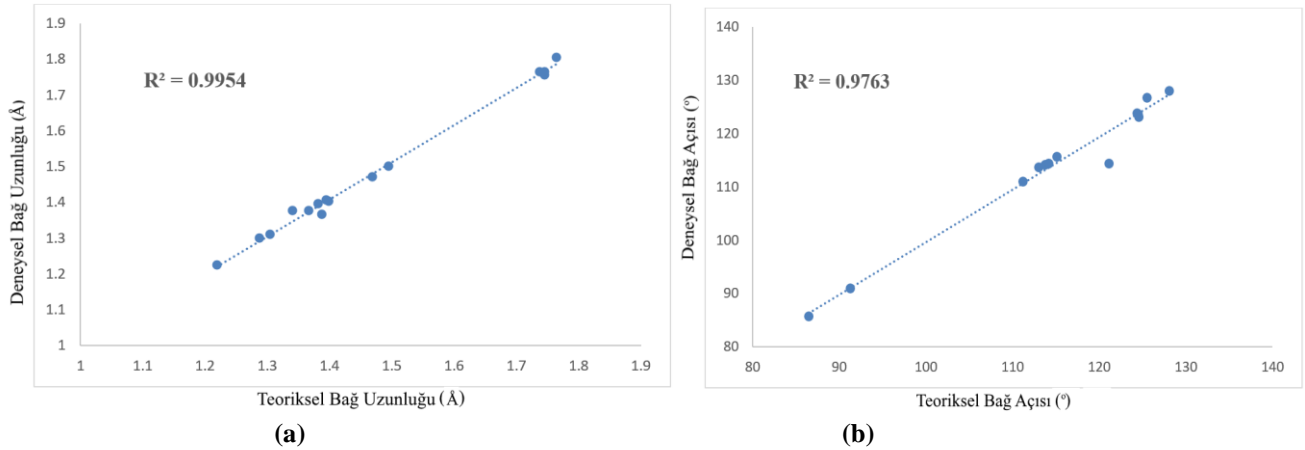
Simetri kodu: (i) 1/2+x,1/2-y,-1/2+z; (ii) 1/2+x,1/2-y,1/2+z

Moleküle ait teorik hesaplamalar için atomik koordinatlar X-ışınları ile elde edilen datalar kullanıldı. Deneysel ve teorik çalışmalardan elde

edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 3'te ve korelasyon grafikleri de Şekil 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. C₁₀H₈N₄OS₂ kristalinin hesaplanan ve deneysel geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel	DFT
S2-C9	1.739(3)	1.764
S2-C10	1.745(3)	1.756
S1-C2	1.745(4)	1.765
S1-C1	1.764(4)	1.805
N2-N3	1.389(5)	1.367
N2-C9	1.288(5)	1.298
N1-C7	1.400(5)	1.403
N1-C1	1.367(5)	1.375
N1-C8	1.469(4)	1.471
N3-C10	1.305(5)	1.309
N4-C10	1.340(5)	1.375
C7-C2	1.395(5)	1.405
C7-C6	1.383(5)	1.396
C9-C8	1.496(5)	1.501
C1-O1	1.219(5)	1.222
Bağ Açıları(°)		
C9-S2-C10	86.51(17)	85.76
N3-C10-N4	124.6(3)	123.14
C2-S1-C1	91.30(17)	91.00
N4-C10-S2	121.1(3)	114.35
C9-N2-N3	113.8(3)	114.17
C7-C2-S1	111.2(3)	110.99
C7-N1-C8	124.5(3)	123.63
C3-C2-S1	128.1(3)	128.05
C1-N1-C7	115.1(3)	115.68
O1-C1-S1	124.4(3)	123.82
O1-C1-N1	125.5(4)	126.75
N1-C8-C9	113.0(3)	113.68
N3-C10-S2	114.2(3)	114.35



Şekil 3. Moleküle ait deneysel ve teoriksel (a) bağ uzunlukları (b) bağ açıları arasındaki korelasyon grafikleri

Spektroskopik Çalışmalar

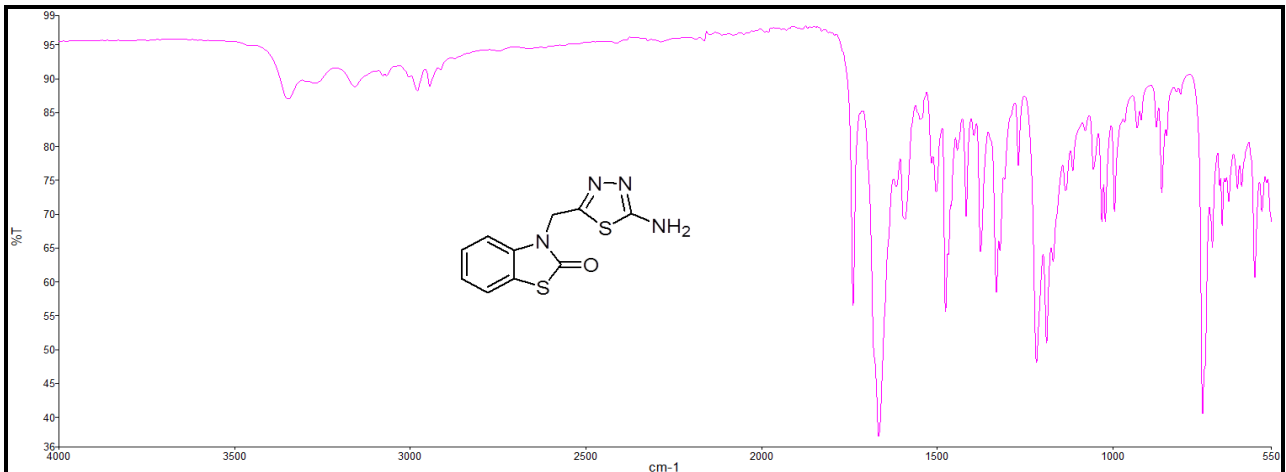
Çalışmanın ilk bölümünde nitril türevleri olan 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**) bileşiği, benzo[d]tiyazol-2-ol bileşiğinin (**1**) absöüt etil alkol içerisinde potasyum hidroksit (KOH) ve kloroasetonitril ile olan reaksiyonundan nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu üzerinden (S_N^2) yüksek verimlerle (%87) literatürde belirtilen şekilde elde edildi (Er ve ark., 2014). FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR spektroskopisi analiz teknikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Bu sonuçlar deneysel kısımda ayrıntılı olarak verilmiştir. 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril'in (**2**) IR spektrumunda 2263 cm^{-1} civarlarında gözlenen absorpsiyon piki $-C\equiv N$ grubunu varlığını işaret etmektedir. Bu yer değiştirme tepkimesinin gerçekleştiğini gösteren en önemli spektral kanıttır. 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**) 1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ilave olarak azotun elektronegatif etkisiyle 4,83 ppm'de singlet olarak gözlenen ve 2H protona karşılık gelen metilen ($-NCH_2-$) pikleri yapının olduğunun en önemli göstergesidir. Ayrıca 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**)'in yapısı ^{13}C NMR spektrumu ile de doğrulandı. Bu spektrumda aromatik karbonlara ilaveten 61,84 ppm'de azota bağlı metilen karbon piklerinin, buna ilave olarak 115,69 ppm de nitril (CN) karbonlarının gözlenmesi (**2**) bileşiğinin olduğunun en önemli göstergesidir. Önerdiğimiz

yapıyı molekülün karbon iskeletine ait diğer spektral veriler doğrulamaktadır.

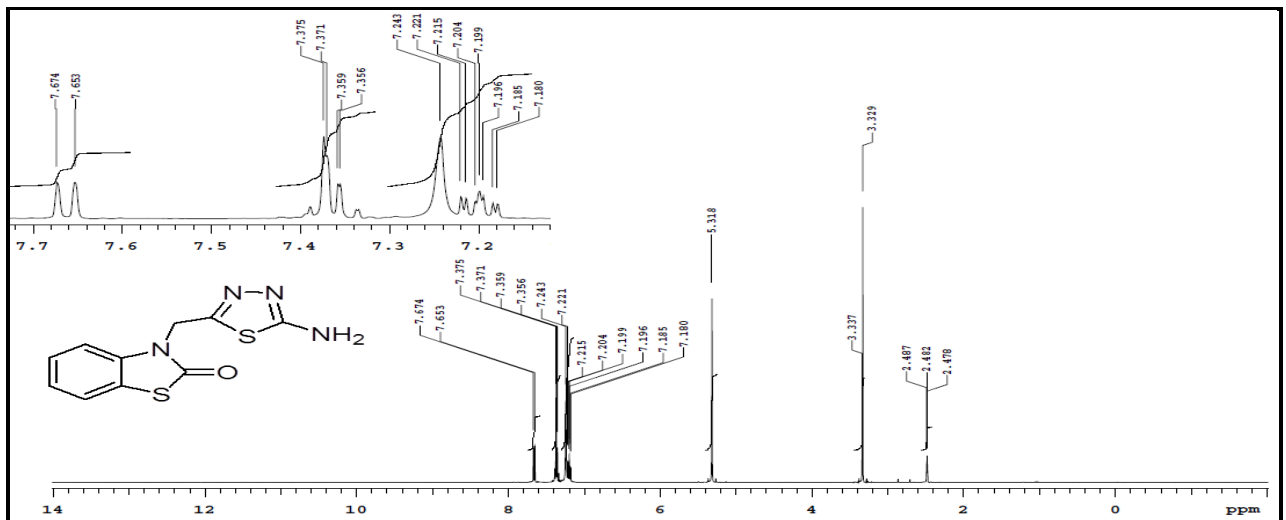
Çalışmanın ikinci bölümünde 3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (**3**), 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**)'nin tiyosemikarbazit ile trifloroasetik asit (TFA) içerisinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olan reaksiyonundan yüksek verimle (%84) sentezlendi. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**) ile hedef bileşik olan 3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (**3**) literatürde belirtilen şekilde elde edildi (DESai ve ark., 1993; Ece ve ark., 2013). Bu reaksiyonda literatürel verilerden elde edilen sonuçlar trifloroasetik asit (TFA)'in katalitik etkisi altında oluşan pozitif yükü taşıyan iminyum karbonuna tiyosemikarbazitin daha bazik olan hidrazin ucundan nükleofilik saldırısı ile bir katılma gerçekleşir. Daha sonra amonyum iyonunun ayrılması ve ardında da eliminasyonun gerçekleştiği karbon atomuna kükürt atomunun nükleofilik saldırısı üzerinden bir heterosiklizasyon ile 3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (**3**) oluştuğu öngörülmektedir (Mascarenhas ve ark., 2008). (**3**) bileşiğinin yapısı FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, spektroskopik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu sonuçlar deneysel kısımda ayrıntılı olarak verilmiştir. (**3**) bileşiğinin IR spektrumlarında, 2-(2-oksobenzo[d]tiyazol-3(2H)-il)asetonitril (**2**) IR

spektrumunda, 2263 cm^{-1} de gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna ait keskin absorpsiyon bantının kaybolması ve buna ilaveten -NH_2 grubuna karşılık gelen simetrik ve asimetric absorpsiyon bantlarının $3271\text{-}3158\text{ cm}^{-1}$ aralığında iki ayrı bant olarak ortaya çıkması halkanın kapandığının en önemli kanıtıdır. **3 Nolu** bileşiğinin yapısı ^1H NMR spektroskopisi ile de doğrulandı. **3 Nolu** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda 1,3,4-tiyadiazol halkasına C-2 pozisyonundan bağlı olan -NH_2 grubuna ait proton sinyali $7,24\text{ ppm}$ 'de 2 protona karşılık gelen bir singlet olarak gözlemlendi. Bu bileşiğin (**3**) -NH_2 grubuna ait proton pikleri D_2O ile yapılan proton döteryum değişimi (exchange) sonucu sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi. Yine tiyadiazol halkasının 5-pozisyonundan benzotiyazol gruplarını halkaya

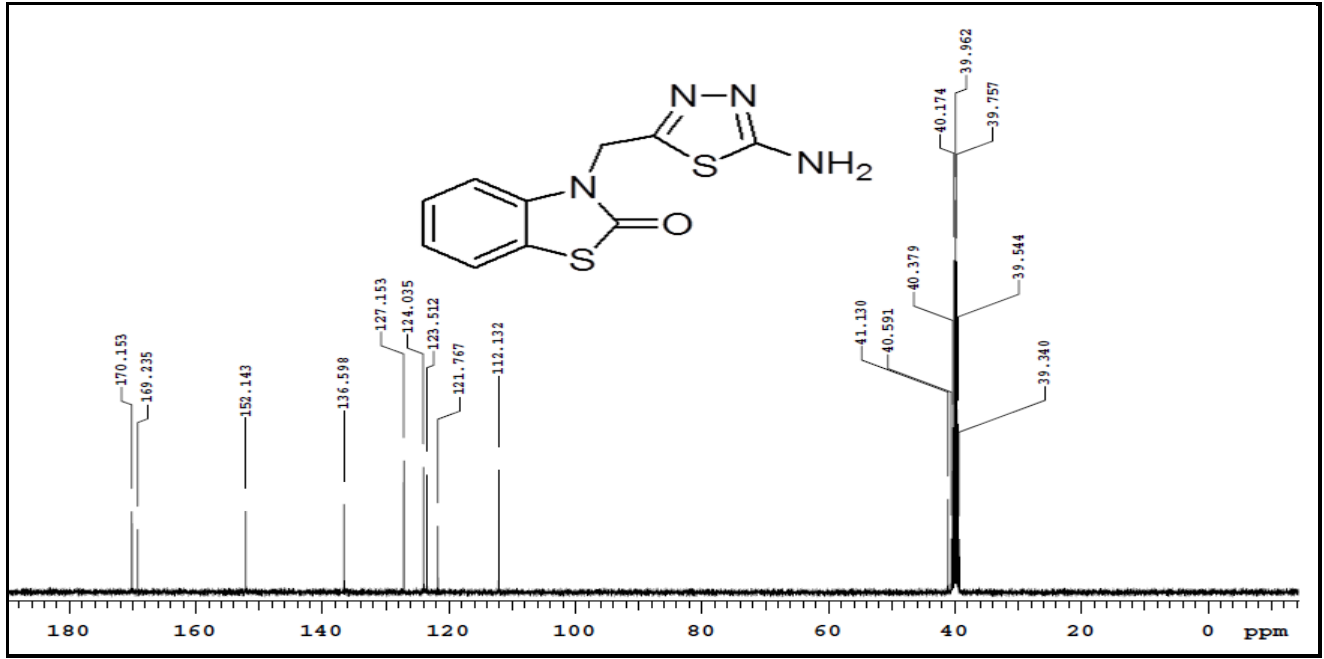
bağlayan metilen (-NCH_2) protonları $5,32\text{ ppm}$ 'de 2 protona karşılık gelen bir singlet olarak gözlemlendi. **3 Nolu** bileşiğinin yapısı ^{13}C NMR spektrumu ile de teyit edildi. Bu bileşiklerdeki tiyadiazol halkasına ait C-2 ve C-5 karbon sinyalleri sırasıyla $152,14$ ve $169,24\text{ ppm}$ de gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda, **3** bileşiğindeki 2-amino-1,3,4-tiyadiazol halkasındaki C-2 ve C-5 pozisyonundaki karbonlara ait rezonans değerleri literatür değerleriyle uyumlu olduğu görüldü (Er ve ark., 2016). Önerdiğimiz yapıyı molekülün karbon iskeletine ait diğer spektral veriler doğrular niteliktedir. Elde edilen bileşiğin IR spektrumu Şekil 4'de, NMR spektrumları ise Şekil 5-6'da verilmiştir.



Şekil 4. 3-((5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (**3**) bileşiğine ait IR spektrumu (ATR, cm^{-1}).



Şekil 5. 3-((5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (**3**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).



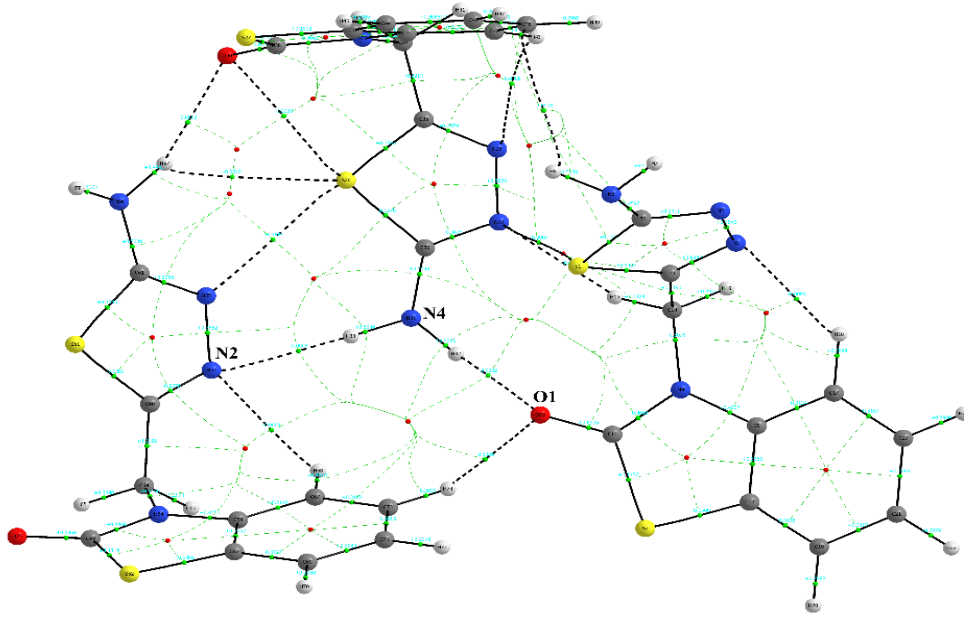
Şekil 6. 3-((5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on (3) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).

AIM Yük Analizi

Molekül içindeki moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının doğasını ve gücü hakkındaki detaylar hakkındaki daha fazla bilgi için baderin QAIM teorisi kullanılmıştır. Kimyasal bir bağın kuvveti, bağlar arasındaki (BCP) elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}) kullanılarak elde edilir (Bader, 2006). Bir bağın etkileşim türü bağ kritik noktasındaki (ρ_{BCP})elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. BCP' deki kritik noktaların elektron yoğunluğunun Laplacian'ı $\nabla^2(\rho_{BCP})$ ile gösterilir ve kovalent bağlarda bu değer negatif iken iyonik, Van der Waals ve hidrojen etkileşmesi ile oluşan bağlarda ise, pozitifdir. Hidrojen bağının varlığı, QAIM teorisine bağlı olarak, Rozas ve arkadaşlarına göre (Rozas ve ark., 2000) aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir: (i) kovalent karakterde olan güçlü hidrojen bağları $\nabla^2(\rho_{BCP}) < 0$ ve $H_{BCP} < 0$ tarafından karakterize edilir. (ii) kısmi-kovalent karakterde olan orta şiddetteki hidrojen bağları $\nabla^2(\rho_{BCP}) > 0$ ve $H_{BCP} < 0$ tarafından karakterize edilir. (iii) Elektrostatik karakterde olan zayıf hidrojen bağları $\nabla^2(\rho_{BCP}) > 0$ ve $H_{BCP} > 0$ tarafından karakterize edilir ve etkileşen atomlar

arasındaki mesafe Van der-Waal's yarıçapından daha büyüktür. Buradaki H_{BCP} , kritik bağ noktasındaki toplam elektron enerji yoğunluğudur. AIMII (Keith, 2015) programı kullanılarak bileşiğin moleküler grafiği Şekil 7'de gösterilmiştir.

Kritik bağ noktasında (BCP) etkileşen atomların bağları için topolojik parametreler Çizelge 4'te verilmiştir. Moleküler grafikte gözlenen etkileşimlerin çeşitli tipleri geometrikal, topolojik ve enerjik parametrelere bağlı olarak sınıflandırılır. Bu çalışmada ayrıca Bader'in teorisi, hidrojen bağ enerjisini hesaplamak için de kullanılmıştır. Espinosa, hidrojen bağ etkileşim enerjisi ile potansiyel enerji yoğunluğu arasındaki ilişkiyi $E_{int}=1/2(V_{BCP})$ (Espinosa ve ark., 1998) olarak önermiştir. Tablo 6'da görüldüğü gibi N-H...N ve N-H...O hidrojen bağı etkileşimlerindeki $\nabla^2(\rho_{BCP})$ ve H_{BCP} değerleri pozitif çıkmıştır. Rozas ve arkadaşlarının vermiş olduğu iii. kritere göre, N-H...N etkileşmesinin daha pozitif çıkması N-H...O etkileşmesinin daha güçlü olduğunu göstermektedir (Torabi Farkhani ve ark., 2018). Yine AIM hesaplamalarına göre N-H...O hidrojen bağına ait E_{int} enerjisi N-H...N göre daha küçük hesaplanmıştır.



Şekil 7. Kristalin trimer yapısına ait AIM yük analizi sonucu oluşan bağ kritik noktaları

Cizelge 4. Kristalin trimer yapısına ait topolojik parametreler

Etkileşimler	ρ_{BCP} (a.u.)	$\nabla^2\rho_{BCP}$ (a.u.)	G_{BCP} (a.u.)	V_{BCP} (a.u.)	H_{BCP} (a.u.)	E_{int} (kcal/mol)
N-H...N	+0.0113	+0.0366	+0.0084	-0.0076	+0.0008	-2.384
N-H...O	+0.0203	+0.0642	+0.0159	-0.0157	+0.0002	-4.926

$\nabla^2\rho_{BCP}$: laplasyan electron yoğunluğu, G_{BCP} : kinetik electron enerji yoğunluğu,

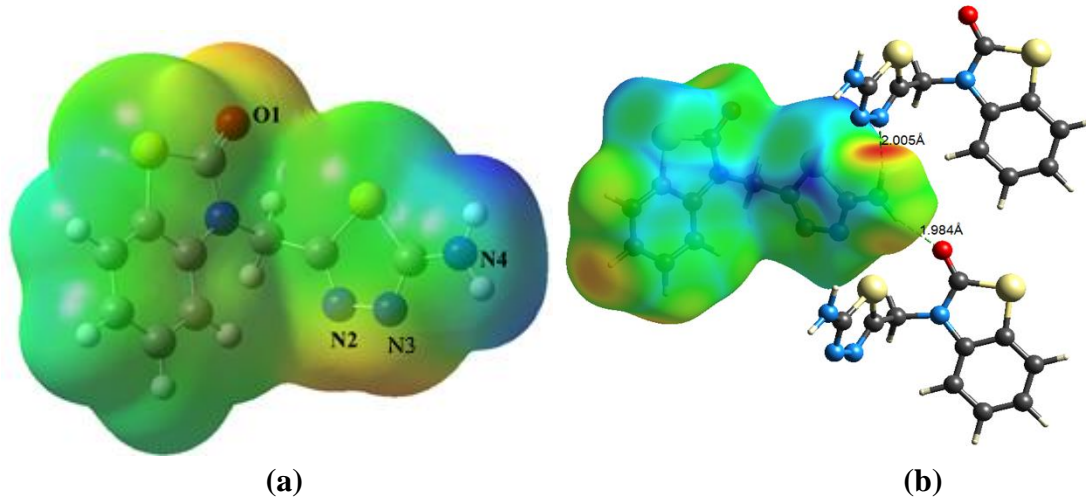
V_{BCP} : potansiyel electron enerji yoğunluğu, H_{BCP} : toplam electron enerji yoğunluğu,

E_{int} : etkileşim enerjisi.

Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Hirshfeld Yüzey Analizi

Kristallerin katı hal durumundaki etkileşimleri biyoaktif bileşiklerin moleküler yapıları hakkındaki ayrıntılı çalışmalar, ilaç tasarımının rasyonelleştirilmesi ve diğer kullanımlar için büyük öneme sahiptir (Alam ve Lee, 2017). Hirshfeld yüzey analizi (Spackman ve ark., 2009) bileşiklerin katı fazdaki, moleküller arası etkileşimleri hakkında ayrıntılı bilgi verir. Bu nedenle, Hirshfeld yüzey analizi, kristalografi alanında büyük bir öneme sahiptir. MEP yüzeyi ise kristalin tüm elektronlar tarafından üretilen net elektrostatik etkiyi ve nükleer yük dağılımını göstermektedir. MEP yüzeyi elektrofilik ve nükleofilik atak bölgelerini ve hidrojen bağlanma etkileşimlerini (Luque ve ark., 2000) ve ayrıca moleküldeki elektrostatik dağılımını göstermektedir (Murray ve ark.,

1996). Kırmızı renkli bölgeler elektron bakımından zengin bölgeleri gösterirken, mavi renkli bölgeler ise elektron eksikliği olan bölgeleri gösterir. Sarı bölgeler daha az elektronca zengin olup açık mavi bölgeler daha az pozitiftir. Moleküler arası etkileşimlerde Negatif yüklü yüzeyler (kırmızı ve sarı) akseptör atomu, pozitif yüklü yüzeyler (mavi) ise donör atomunun olabileceği yerlerdir. Kristalin MEP yüzeyine bakıldığında, mavi renkli bölgede bulunan N4 atomu nükleofillerle (elektronca zengin atom ya da grup), kırmızı bölgelerde bulunan O1, N2 ve N3 atomları ise elektrofillerle (elektronca yoksun atom ya da grup) etkileşim içinde olabileceği söylenebilir (Şekil 8a). Kristalin Hirshfeld yüzey analizine bakıldığında ise (Şekil 8b) N4 atomu donör O1 ve atomları N2 atomları ise akseptör olacak şekilde hidrojen bağı etkileşimleri gözlenmiştir.



Şekil 8. (a) Kristalin MEP ve (b) Hirshfeld yüzey analizleri

SONUÇ

(3-((5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)metil)benzo[*d*]tiyazol-2(3*H*)-on (3) kristalinin sentezi gerçekleştirilmiş, yapısı aydınlatılmış ve detaylı moleküler yapısı X-ışınları ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Kristalin bazı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) DFT kuantum kimyasal yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Teorik çalışmalarla ve X-ışınları ile elde edilen yapıların geometrik parametrelerinin uyumlu olduğu görülmüş olup çizilen korelasyon grafiklerinde anlamlı sapma değerleri gözlenmemiştir. AIM yük analizi yöntemi ile moleküller arası hidrojen bağlarının etkileşim güçleri belirlenmiştir. MEP yüzey analizi ile de elektrofilik ve nükleofilik bölgeler belirlenmiş, O1, N2 ve N3 atomlarının elektrofilik, N4 atomunun ise nükleofilik atağa eğilimli olduğu görülmüştür. Son olarak, Hirshfeld yüzey analizi ile kristalin katı hal durumundaki etkileşimleri de incelenmiş olup moleküller arası hidrojen bağı yapabilecek atomların, MEP ve Hirshfeld yüzey analizleri ile tespitlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir (Proje Numarası: MMF.A4.18.011).

KAYNAKLAR

- Alam MS, Lee D-U, 2017. Spectral (FT-IR, FT-Raman, UV, and fluorescence), DFT, and solid state interaction analyses of (E)-4-(3, 4-dimethoxybenzylideneamino)-1, 5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3 (2H)-one. *Journal of Molecular Structure*, 1128: 174-185.
- Asati V, Sahu NK, Rathore A, Sahu S, Kohli D, 2015. Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation of some 1, 3-benzothiazole-2-yl-hydrazone derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 495-499.
- Bader RF, 2006. Pauli repulsions exist only in the eye of the beholder. *Chemistry—A European Journal*, 12: 2896-2901.
- Becke AD, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 5648-5652.
- Bruker A, 2008. APEX2, V2008. 6, SADABS V2008/1, SAINT V7. 60A, SHELXTL V6. 14. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- DEsai K, Baxi A, 1993. Studies on 2-azetidinone: part-vi synthesis and antimicrobial activity of 5-(2', 4'-dichloro phenoxy methyl)-2-(4. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 55.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JA, Puschmann H, 2009. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42: 339-341.

- Ece A, Sevin F, 2013. The discovery of potential cyclin A/CDK2 inhibitors: a combination of 3D QSAR pharmacophore modeling, virtual screening, and molecular docking studies. *Medicinal chemistry research*, 22: 5832-5843.
- Er M, Isildak G, Tahtacı H, Karakurt T, 2016. Novel 2-amino-1, 3, 4-thiadiazoles and their acyl derivatives: Synthesis, structural characterization, molecular docking studies and comparison of experimental and computational results. *Journal of Molecular Structure*, 1110: 102-113.
- Er M, Şahin A, Tahtacı H, 2014. Synthesis and characterization of novel 1, 3-thiazole and 2-amino-1, 3, 4-thiadiazole derivatives. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33: 189-198.
- Espinosa E, Molins E, Lecomte C, 1998. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical physics letters*, 285: 170-173.
- Foresman JB, Frisch A, 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- Frisch M, Trucks G, Schlegel HB, Scuseria G, Robb M, Cheeseman J, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G, 2009. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200.
- Gabr MT, El-Gohary NS, El-Bendary ER, El-Kerdawy MM, 2014. Synthesis and in vitro antitumor activity of new series of benzothiazole and pyrimido [2, 1-b] benzothiazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, 85: 576-592.
- Keith TA, 2015. AIMAll (Version 14.11. 23), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37: 785.
- Lindgren EB, de Brito MA, Vasconcelos TR, de Moraes MO, Montenegro RC, Yoneda JD, Leal KZ, 2014. Synthesis and anticancer activity of (E)-2-benzothiazole hydrazones. *European journal of medicinal chemistry*, 86: 12-16.
- Luque FJ, López JM, Orozco M, 2000. Perspective on "Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". *Theoretical Chemistry Accounts*, 103: 343-345.
- Mascarenhas NM, Ghoshal N, 2008. An efficient tool for identifying inhibitors based on 3D-QSAR and docking using feature-shape pharmacophore of biologically active conformation—A case study with CDK2/CyclinA. *European journal of medicinal chemistry*, 43: 2807-2818.
- Murray JS, Sen K. (1996). *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*. Elsevier.
- Noolvi MN, Patel HM, Kamboj S, Cameotra SS, 2016. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel 1, 3, 4-thiadiazole derivatives of 2-(4-formyl-2-methoxyphenoxy) acetic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 9: S1283-S1289.
- Rozas I, Alkorta I, Elguero J, 2000. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society*, 122: 11154-11161.
- Sheldrick GM, 2015a. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71: 3-8.
- Sheldrick GM, 2015b. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71: 3-8.
- Spackman MA, Jayatilaka D, 2009. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11: 19-32.
- Tang J, Liu J, Wu F, 2016. Molecular docking studies and biological evaluation of 1, 3, 4-thiadiazole derivatives bearing Schiff base moieties as tyrosinase inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 69: 29-36.
- Torabi Farkhani E, Pourayoubi M, Izadyar M, Andreev PV, Shchegravina ES, 2018. Evaluation of N—H... S and N—H... π interactions in O, O'-diethyl N-(2, 4, 6-trimethylphenyl) thiophosphate: a combination of X-ray crystallographic and theoretical studies. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74.
- Turner M, McKinnon J, Wolff S, Grimwood D, Spackman P, Jayatilaka D, Spackman M, 2017. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia.
- Yadav P, Devprakash SG, Senthilkumar G, 2011. Benzothiazole: different methods of synthesis and diverse biological activities. *International journal of pharmaceutical sciences and drug research*, 3: 01-07.

Reducing Atmosphere Packaging Technique for Extending the Shelf-life of Food Products

Duried ALWAZEER^{1*}

ABSTRACT: Food processors generally apply different techniques to extend the shelf-life of food products according to the characteristics of the product. Modified Atmosphere Packaging (MAP) uses different gases in specific combinations to replace the air surrounding the product, which leads to minimize the undesirable oxidation reactions and microbial spoilage growth permitting extending the shelf-life of the product. The property of the Reducing Atmosphere Packaging (RAP) technique is the use of reducing gas like hydrogen besides other gases such as nitrogen, argon and carbon dioxide. The advantage of the presence of a reducing gas in the gaseous combination is the prevention of the oxidation reactions such as the formation of free radicals, the deterioration of vitamins such as C, E and beta-carotene, the deterioration of pigments such as carotenoids and the formation of off-flavors like the rancidity products. The prevention of the latter undesirable reactions aides to protect the freshness notes of the food products by preserving its natural color, taste and aroma, as well as the protection of the nutritional quality. The literature contains a few researches concerning the application of RAP on different food products. This is the first review reporting the potential application of hydrogen in modified atmosphere technology for extending the shelf-life of food products.

Keywords: Reducing Atmosphere Packaging, Food Products, Shelf-life, Nutritional Properties, Sensorial Properties

Gıda Ürünlerinin Raf Ömrünün Uzatılmasına Yönelik İndirgen Atmosfer Paketleme Tekniği

ÖZET: Gıda üreticileri, özelliklerine uygun şekilde gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla farklı teknikler uygulamaktadır. Modifiye Atmosfer Paketleme (MAP), ürünü çevreleyen hava yerine spesifik kombinasyonlara sahip farklı gazları kullanmakta, böylelikle istenmeyen oksidasyon reaksiyonlarını ve bozucu mikrobiyal gelişimi minimize ederek ürünün raf ömrünü uzatmaktadır. İndirgen Atmosfer paketleme (RAP) tekniği, azot, argon ve karbondioksit gibi gazların yanısıra hidrojen gibi indirgen bir gazın kullanımına dayanmaktadır. Gaz kombinasyonunda indirgen bir gazın varlığının sağladığı avantaj, serbest radikal oluşumu; C ve E vitaminleri gibi vitaminler ile beta-karotenin zarar görmesi; karotenoidler gibi pigmentlerin bozulması ve ransidite ürünleri gibi lezzet kaybına sebep olan ürünlerin oluşumunu önlemesidir. En son bahsi geçen istenmeyen reaksiyonların önlenmesi; ürünün besinsel kalitesinin yanı sıra doğal renk, tat ve aromasının da muhafaza edilmesiyle gıda ürünlerinin tazelik kriteri olan özelliklerini korumaya yardımcı olmaktadır. Literatürde RAP tekniğinin farklı gıda ürünlerinde uygulanmasıyla ilgili birkaç araştırma yer almaktadır. Bu çalışma, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla modifiye atmosfer teknolojisinde hidrojenin potansiyel uygulamalarını konu alan ilk derlemedir.

Anahtar Kelimeler: İndirgen Atmosfer Kurutma; Gıda Ürünleri; Raf Ömrü; Besinsel Özellikler; Duyusal Özellikler

¹ Duried ALWAZEER (Orcid ID: 0000-0002-2291-1628), Iğdır University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Iğdır, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Duried ALWAZEER, e-mail: alwazeerd@gmail.com

INTRODUCTION

During the storage period of the foods, some microbiological and enzymatic degradation can take place depending on many intrinsic and extrinsic parameters such as pH, redox, temperature and water activity. These chemical/biochemical deteriorations are able to cause negative effects on the quality attributes of the product such as color, texture, nutritional value (Gorris and Tauscher, 1999; Kader et al., 1989; Saltveit, 2019).

Currently, consumers require to obtain various fruits and vegetables outside of their season; but fresh fruits and vegetables are categorized as highly perishable commodities having short shelf life due to their high moisture content (Karam et al., 2016; Leong and Oey, 2012; Sagar and Suresh Kumar, 2010). To prolong the shelf life of foods and prevent its microbial spoilage and consequently to satisfy the consumer demands of fresh and ready-to-eat products, food processors use generally different types of food additives (Meyer et al., 2002; Rico et al., 2007; Sandhya, 2010). However, since the awareness of consumers to possible hazards of chemical preservatives; technologists and researchers have attempted to introduce new preservative-free techniques to extend the shelf life of fruits and vegetables and make them available out of their season such as modified atmosphere packaging, freezing, cooling and food irradiation (Ihns et al., 2011; Jangam, 2011; Cortellino et al., 2015). In this field, modified atmosphere packaging (MAP) was proposed as an effective method for preserving the sensory and commercial quality of the products and has been widely used in many different foodstuffs such as fruits-vegetables, cereals, meat, seafood, delicatessen, coffee, cheese varieties, ready-to-eat meals (Bevilacqua et al., 2007; Sandhya, 2010; Sanguinetti et al., 2011). MAP is one of the most promotive techniques that is characterized by its low operating costs and diversity of multiuse of its machine and material for packaging different

food products. The principle of MAP method is based on replacing the air surrounding the food product inside the package with another gas composition that is suitable for the food nature (Sandhya, 2010). Therefore, the cellular respiration rate, the microbial degradation and the enzyme activities are retarded and then the shelf life of the MAP-packaged foods is extended (Church and Parsons, 1995; Hotchkiss et al., 2006). The effect of MAP on the shelf life of products depends on the type of product, the initial quality and hygiene of the raw material, the composition of gas mixture used for modifying the atmosphere surrounding the food, the storage temperature, the hygiene during processing and packaging, the gas/product volume ratio and the gas permeability of the packaging material (Sivertsvik et al., 2004, 2002). For the best of our knowledge, there is no review in literature concerning the use of hydrogen in modified atmosphere packaging technique for preserving food products.

Characteristics of Gases with potentially uses in RAP Technology

The main gases generally applied in MAP technique as single or in combination are oxygen (O₂), carbon dioxide (CO₂) and nitrogen (N₂). Recently, there has been an interest in the potential benefits of using noble or 'inert' gases such as argon (Ar). Argon is used for products such as coffee and snack products; but the literature on its application and benefits is restricted. Moreover, it has also been reported the using of other gases such as carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO₂), nitric oxide (NO), ozone (O₃) and chlorine (Cl) in experimental grade (Cortellino et al., 2015; Sandhya, 2010). The use of hydrogen in MAP technique is limited to few research papers as well as some confidential industrial applications and patents (Cachon et al., 2002).

Oxygen

Oxygen (O₂) is a colorless and odorless gas. The presence of O₂ in the package affects the

chemical, biochemical and microbial properties of the product and causes food deterioration; therefore the O₂ content in the headspace of packaged foods should be reduced (Farber et al., 1991). Low O₂ concentration has an inhibitory effect on the survival of some spoilage microorganisms especially the aerobics but very low levels of O₂ can cause fermentation and off-flavors in the product after a while (Kays, 1991).

Nitrogen

Nitrogen (N₂) is an inert gas and its antimicrobial effect is very low. Although it does not act as a suppressive effect on microorganisms such as carbon dioxide, it can be effective in removing unwanted flavors caused by carbon dioxide. Because of its poorly soluble properties in water and oil, nitrogen prevents package collapse in MAP processing. Although it was reported that the pure nitrogen gas causes drying in some cheese types, the cheese producers in the United Kingdom got good results of cheese packaged with 100% N₂ gas and used this method widely (Day et al., 1990). The purpose of using nitrogen gas for packaging of cheese under modified atmosphere conditions is to prevent the oxidation, inhibit the development of aerobic microorganisms and provide filling effect inside the package (Farber et al., 1991).

Carbon dioxide

Carbon dioxide (CO₂) is a colorless, odorless, non-flammable and non-toxic gas that is both water and oil soluble. Carbon dioxide is the most important gas possessing a direct antimicrobial effect among other gases commonly used in MAP technology. This antimicrobial effect of carbon dioxide originates from its capacity of penetration to the cytoplasm of microbial cell across the cellular wall changing the wall permeability and dissolving in both the cytoplasm and the cellular wall lipid molecules. Another inhibitory effect of carbon dioxide is produced by the formation of carbonic acid due to its dissolution in the aqueous parts of the product; the formed carbonic acid possesses an inhibition

property against several microorganisms (Dixon and Kell, 1989). Although carbonic acid causes undesirable sensorial changes in the foodstuff, it reduces the pH value of the product leading to prevent the development of acid-sensitive microorganisms. In addition, the solubility of carbonic acid used in packaging can vary according to the physical and chemical properties of the packaged food such as water activity, pH, and fat and protein content. On the other hand, it has been reported that increasing the amount of CO₂ can cause fading of the color in dairy products and sharp the acidic sour taste in fruits and vegetables (Church and Parsons, 1995; Favati et al., 2007; Maniar et al., 1994). On the other hand, it was reported that Gram-negative bacteria characterized by its richness in lipid component in cellular wall are more sensitive to carbon dioxide than Gram-positive ones. In contrast, anaerobic microorganisms such as *C. botulinum* and *C. perfringens* with lactic acid bacteria; are highly resistant to carbon dioxide (Phillips, 1996). Otherwise, it is reported that 20-40% CO₂ is generally used in MAP technology and the use of fewer levels is unable to prevent the development of microorganisms while the higher levels may cause the package collapse (Dalgaard et al., 1993).

Hydrogen

In fact the use of hydrogen in the food industry isn't recent and its application is known for a long time in margarine products for example. Hydrogen possesses many special specifications that make it unique and appropriate for specific applications. Hydrogen is the lightest gas (14 times lighter than air), highly flammable, odorless, and burns with a colorless flame (Najjar, 2013). Furthermore, hydrogen is regarded as one of the most promising fuels and the use of hydrogen in various propulsion and energy applications, such as in fuel cells and internal combustion engines is being extensively studied (Tang et al., 2009). The flammability level of hydrogen in the air is between 4% and 75% (v/v)

and explosion limits in the normal temperature and atmospheric environment are between 18.3% and 59% (v/v) (Crowl and Jo, 2007; Najjar, 2013). To avoid the effect of explosion and combustion of hydrogen-containing mixtures the level of hydrogen has to be lower than 4% where this level is sufficient to achieve the reducing effects of medium/atmosphere (Tang et al., 2009). The authors reported that the presence of nitrogen together with hydrogen decreases the explosion hazards of hydrogen. Tang et al (2009) concluded that the dilution of hydrogen with nitrogen significantly decreases the potential of explosion hazards by decreasing the normalized mass burning rate and the deflagration index.

Reducing Atmosphere packaging (RAP)

In fact, for the best of our knowledge there is no report concerning the direct use of hydrogen in modified atmosphere packaging technique for preserving food products. The application of hydrogen gas in literature was restricted for the studies concerning its use as a reductant for modifying the oxidoreduction potential (known also as redox potential or ORP) of the medium. So the uses of hydrogen in food preservation techniques are limited to its application as a redox modifier of the medium/product. We can link this application with a potential use of hydrogen as a component of the gaseous atmosphere used in MAP.

The potential application of hydrogen in fruit juices was studied by Alwazeer et al. (2003). The authors proved the advantageous use of hydrogen together with nitrogen (96% N₂ and 4% H₂) for preserving the vitamin C content and the color of pasteurized orange juice during cold storage (Alwazeer et al., 2003). Another potential field of hydrogen contained- MAP technology is the dairy beverage. A study conducted on a dairy beverage enriched with 2% linseed and submitted to different degassing process (N₂, N₂/H₂) demonstrated the advantageous degassing and packaging process using a gaseous mixture composed from N₂ and H₂ (Giroux et al., 2008).

This treatment process provides a significant decrease in the oxidative degradation for both unheated and pasteurized dairy beverages permitting preservation effect of colour during storage period.

Method for the packaging of perishable products in a modified atmosphere containing at least 0.1% volume hydrogen was patented (Remy Cachon et al., 2002). The inventors claimed a method for processing perishable products for prolonged preservation period while ensuring their microbiological safety. They claimed also that hydrogen use could be advantageous to form a protective atmosphere as an additional barrier in the packaging and preservation of perishable foodstuffs and in particular allow to avoid applying a highly acidic pH to the goods or yet to use additives or preservatives.

The potential application of Reducing Atmosphere Packaging (RAP) for extending the shelf-life of seafood products was assayed in the favour of an industrial company in a confidential study. The results of the microbiological and chemical analyses performed on many types of seafood product packaged by reducing atmosphere packaging as well as the traditional method conducted by keeping the seafood product under ice as a control method showed the advantageous application of the reducing atmosphere packaging for extending the shelf-life of many types of seafood products compared to the traditionally chilled fish products method under ice (personal communication).

A new and alternative packaging technique called Reducing Atmosphere Packaging (RAP) has been developed in the Research Center for Redox Applications in Foods (RCRAF) at Iğdır University (Turkey). This technique is based on the use of a gas mixture (N₂ and/or CO₂ and/or H₂) containing reducing gas (hydrogen) inside the package of foodstuffs (Figure 1). This reducing gas that constitutes the main theme of this new technique is able to neutralize the oxygen, free radicals and other oxidants found in both the food and the atmosphere surrounding the food

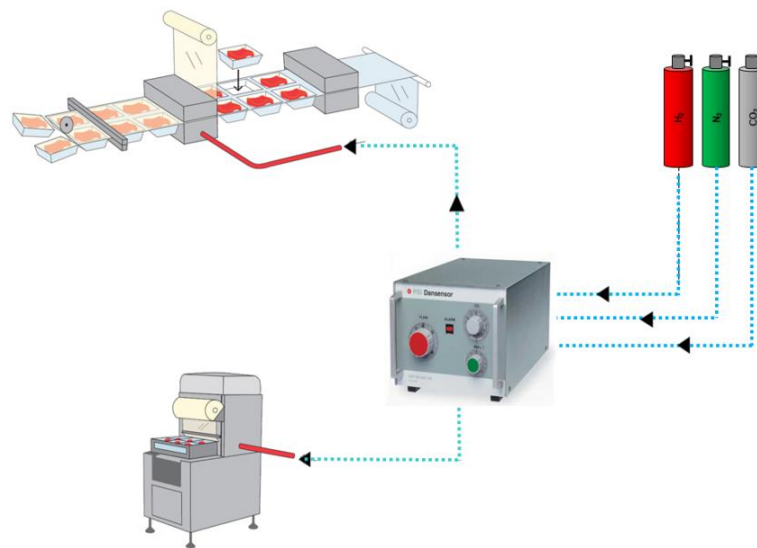


Figure 1. Schematic plan of the Reducing Atmosphere Packaging (RAP) technique

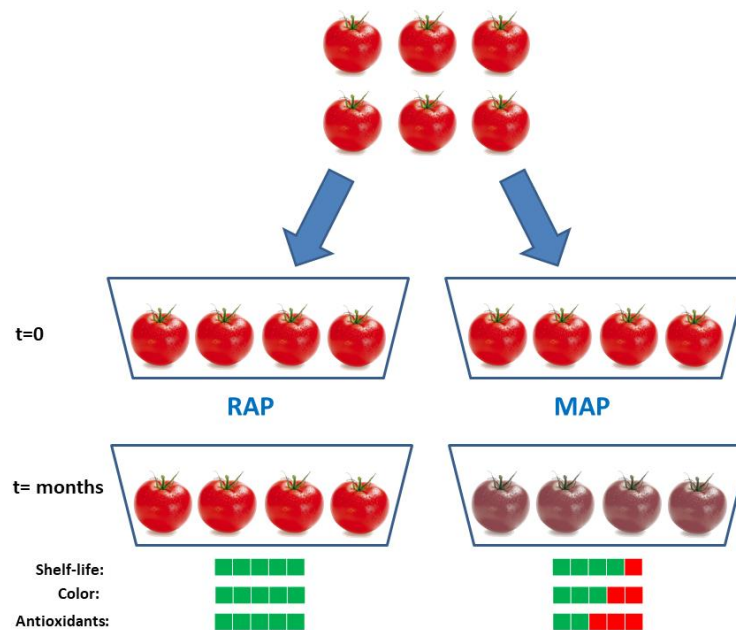


Figure 2. Comparison between reducing atmosphere packaging (RAP) and modified atmosphere packaging (MAP) techniques

Consequently, this reducing atmosphere can minimize the chemical, sensorial and nutritional losses such as color, flavor and vitamins of the packaged food (Figure 2). Different assays conducted in RCRAF using this novel RAP technology on different food products such as strawberry, apricot, sliced potatoes and apples, peppers, grapes and cheeses showed an extended shelf-life of RAP-packaged foods

compared with the control samples (unpublished data)

CONCLUSION

The extension of the shelf life of fresh/processed food product is one of the most serious challenges for food processors. The modified atmosphere packaging technology was proposed as a solution for achieving this goal. The oxidative reactions that could be happened inside

the food product during storage period leading to negative losses of nutritional, sensorial and economic values of the product limit potential applications of MAP. This limitation of the traditional MAP could be overridden by using the Reducing Atmosphere Packaging technique. This technique offers the opportunity for food producers and processors to enlarge the marketing capacity of product thanks to the extended shelf-life capacity and the freshness notes protection of the foodstuffs.

Conflict of Interest Statement

The author declares that he has no conflict of interest.

Compliance with Ethical Standards

This article does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

REFERENCES

- Alwazeer D, Delbeau C, Divies C, Cachon R, 2003. Use of redox potential modification by gas improves microbial quality, color retention, and ascorbic acid stability of pasteurized orange juice. *Int. J. Food Microbiol.* 89, 21–29. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605\(03\)00125-9](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605(03)00125-9)
- Bevilacqua A, Corbo MR, Sinigaglia M, 2007. Combined effects of modified atmosphere packaging and thymol for prolonging the shelf life of caprese salad. *J. Food Prot.* 70, 722–728.
- Cachon R, Divies C, Jeannot P, Prost L, 2002. Method for the packaging of perishable products in a modified atmosphere containing hydrogen and products so made. FR-2811292-A1.
- Cachon R, Diviès C, Jeannot P, Prost L., 2002. Procédé pour le conditionnement de produits périssables sous atmosphère modifiée contenant de l'hydrogène et produits ainsi conditionnés. WO0202409 (A1).
- Church IJ, Parsons AL, 1995. Modified atmosphere packaging technology: a review. *J. Sci. Food Agric.* 67, 143–152.
- Cortellino G, Gobbi S, Bianchi G, Rizzolo A, 2015. Modified atmosphere packaging for shelf life extension of fresh-cut apples. *Trends Food Sci. Technol.* 46, 320–330.
- Crowl DA, Jo Y. Do, 2007. The hazards and risks of hydrogen. *J. Loss Prev. Process Ind.* 20, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.02.002>
- Dalgaard P, Gram L, Huss HH, 1993. Spoilage and shelf-life of cod fillets packed in vacuum or modified atmospheres. *Int. J. Food Microbiol.* 19, 283–294.
- Day NB, Skura BJ, Powrie WD, 1990. Modified atmosphere packaging of blueberries: microbiological changes. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 23, 59–65.
- Dixon NM, Kell DB, 1989. The inhibition by CO₂ of the growth and metabolism of microorganisms. *J. Appl. Bacteriol.* 67, 109–136.
- Farber JM, Directorate F, Canada W, 1991. Microbiological Aspects of Modified-Atmosphere Packaging Technology - A Review 1 54, 58–70.
- Favati F, Galgano F, Pace AM, 2007. Shelf-life evaluation of portioned Provolone cheese packaged in protective atmosphere. *LWT-Food Sci. Technol.* 40, 480–488.
- Giroux HJ, Acteau G, Sabik H, Britten M, 2008. Influence of dissolved gases and heat treatments on the oxidative degradation of polyunsaturated fatty acids enriched dairy beverage. *J Agric Food Chem* 56, 5710–5716. <https://doi.org/10.1021/jf800516x>
- Gorris LGM, Tauscher B, 1999. Quality and safety aspects of novel minimal processing techniques, in: *Processing Foods: Quality Optimization and Process Assessment*. CRC Press.
- Hotchkiss JH, Werner BG, Lee EYC, 2006. Addition of carbon dioxide to dairy products to improve quality: a comprehensive review. *Compr. Rev. food Sci. food Saf.* 5, 158–168.
- Ihns R, Diamante LM, Savage GP, Vanhanen L, 2011. Effect of temperature on the drying characteristics, colour, antioxidant and beta-carotene contents of two apricot varieties. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46, 275–283. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02506.x>

- Jangam SV, 2011. An Overview of Recent Developments and Some R&D Challenges Related to Drying of Foods. *Dry. Technol.* 29, 1343–1357.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2011.594378>
- Kader AA, Zagory D, Kerbel EL, Wang CY, 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 28, 1–30.
- Karam MC, Petit J, Zimmer D, Baudelaire Djantou E, Scher J, 2016. Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *J. Food Eng.* 188, 32–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.001>
- Kays SJ, 1991. Postharvest physiology and handling of perishable plant products. Van Nostrand Reinhold Inc.
- Leong SY, Oey I, 2012. Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chem.* 133, 1577–1587.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.052>
- Maniar AB, Marcy J.E, Bishop JR, Duncan SE, 1994. Modified atmosphere packaging to maintain direct-set cottage cheese quality. *J. Food Sci.* 59, 1305–1308.
- Meyer AS, Suhr KI, Nielsen P, Holm F, 2002. Natural food preservatives. *Minimal Process. Technol. food Ind.* 124–174.
- Najjar YSH, 2013. Hydrogen safety: The road toward green technology. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 10716–10728.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.126>
- Phillips CA, 1996. Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *Int. J. Food Sci. Technol.* 31, 463–479.
- Rico D, Martin-Diana AB, Barat JM, Barry-Ryan C, 2007. Extending and measuring the quality of fresh-cut fruit and vegetables: a review. *Trends Food Sci. Technol.* 18, 373–386.
- Sagar VR, Suresh Kumar P, 2010. Recent advances in drying and rehydration of fruits and vegetables: a review. *J. Food Sci. Technol.* 47, 15.
- Saltveit ME, 2019. Respiratory metabolism, in: *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*. Elsevier, pp. 73–91.
- Sandhya, 2010. Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs. *LWT - Food Sci. Technol.* 43, 381–392.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.05.018>
- Sanguinetti AM, Del Caro A, Mangia NP, Secchi N, Catzeddu P, Piga A, 2011. Quality changes of fresh filled pasta during storage: Influence of modified atmosphere packaging on microbial growth and sensory properties. *Food Sci. Technol. Int.* 17, 23–29.
- Sivertsvik M, Jeksrud WK, Rosnes JT, 2002. Review A review of modified atmosphere packaging of fish and fishery products – significance of microbial growth , activities and safety 107–127.
- Sivertsvik M, Jeksrud WK, Vågane Å, Rosnes JT, 2004. Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods: Part 1: Development and validation of experimental apparatus using a manometric method. *J. Food Eng.* 61, 449–458.
- Tang C, Huang Z, Jin C, He J, Wang J, Wang X, Miao H, 2009. Explosion characteristics of hydrogen-nitrogen-air mixtures at elevated pressures and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 554–561.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.028>

Kamkatın (*Fortunella* spp.) Besinsel İçeriği ve Fonksiyonel Özellikleri

Nezahat OLCAY^{1*}, Mustafa Kürşat DEMİR¹

ÖZET: Kamkat, Rutaceae familyasının *Fortunella* cinsindeki bir bitki türü olup, genellikle bu bitkinin en küçük turuncu meyvesi olarak da bilinen meyvelerine verilen isimdir. Anavatanı Çin olan kamkat, yuvarlak-oval şekle, turuncu-sarı renge sahip bir meyvedir. Kamkat meyvesinin başlıca beş türü olmakla birlikte, diğer narenciyelerle hibrit yeni meyveler de üretilmektedir. Kabuk bileşimindeki terpenoid ve flavonoidler sayesinde diğer narenciyelerin aksine kabuğuyla birlikte tüketilebilir. Besinsel olarak demir, kalsiyum, A, B₂ ve C vitamini içeriği ile diyet lif oranı yüksektir. Kamkat uçucu yağının bileşimini çoğunlukla terpenoidler oluşturup, majör terpen bileşiği d-limonendir. 3',5'-Di-C-β glukopiranozilfloretilin ise kamkat türünün karakteristik fenolik bileşiğidir. Serbest radikal yakalama aktivitesi fazla olan kamkatın, antioksidan kapasitesi bileşimindeki yüksek fenolik bileşik içeriğinden kaynaklanmaktadır. Antifungal özelliğinin yanı sıra sağlık üzerinde antiviral, antiaterojenik, antienflamatuar ve antikanser etki de gösterir. Kamkat hem besinsel hem fitokimyasal içeriğiyle, gıda ve farmakoloji alanında gitgide önem kazanan bir konumdadır.

Anahtar kelimeler: Kamkat, Narenciye, *Citrus Fortunella*, d-limonen, DGPP, Fonksiyonel Özellik

Nutritional Composition and Functional Properties of Kumquat (*Fortunella* spp.)

ABSTRACT: Kumquat is a plant species of *Fortunella* genus in Rutaceae family and generally is the name given to the fruits that known as smallest citrus fruits of this plant. Kumquat, whose homeland is China, is a fruit with round-oval shaped, orange-yellow color. As well as kumquat has five major species, new hybrid fruits are also produced with other citrus fruits. Due to the terpenoids and flavonoids in the peel composition, it can be consumed with its peel, unlike other citrus fruits. Nutritionally, the ratio of dietary fiber and the content of iron, calcium, vitamin A, B₂ and C is high. Mostly terpenoids form of the composition of kumquat essential oil and its major terpene compound is d-limonene. 3',5'-Di-C-β glucopyranosylphloretin is the characteristic phenolic compound of the species of the kumquat. Free radical scavenging activity of kumquat is high and its antioxidant capacity is due to the high content of phenolic compound in its composition. In addition to its antifungal properties, it also has antiviral, antiatherogenic, anti-inflammatory and anticancer effects on health. Kumquat, with its nutritional and phytochemical content, is increasingly becoming in an important position in the field of food and pharmacology.

Key Words: Kumquat, Citrus, *Citrus Fortunella*, d-limonene, DGPP, Functional Property

¹ Nezahat OLCAY (Orcid ID: 0000-0003-3302-8969), Mustafa Kürşat DEMİR (Orcid ID: 0000-0002-4706-4170), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, , Meram, 42090, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa Kürşat DEMİR, e-mail: mkdemir@erbakan.edu.tr

GİRİŞ

Kamkat (*Fortunella Swingle*), Rutaceae familyasının *Fortunella* cinsindeki çalı biçimli ağaç gruplarına ve bu ağaçların meyvelerine verilen genel isim olmakla beraber, çoğunlukla bu ağacın küçük narenciye meyvelerini nitelemektedir. Bir asır öncesine kadar *Citrus* cinsine dahil edilen kamkat türü, taksonomik araştırmalar sonucu *Fortunella* cinsine tahsis edilmiştir. *Citrus japonica* olarak *Citrus sensu lato* içinde de sınıflandırılmaktadır (Barreca ve ark., 2011).

Kamkat; Orta Çin'e özgü, yuvarlak-oval şekilli, turuncu-sarı renkli, yumuşak, pürüzsüz, ince ve parlak kabuklu bir meyvedir. Yaklaşık 2 cm olan meyveler, narenciyeler arasında en küçük boyuta sahip olma özelliğini taşımaktadır. Çekirdekler hariç kabuğuyla birlikte bütün olarak tüketilmektedir (Peng ve ark., 2013). Meyve eti ekşi, kabuğu flavonoidler ve terpenoidlerin varlığı nedeniyle tatlıdır. Meyve lezzeti tipik bir turunçgil karakterindedir (Wang ve ark., 2012). Tüketiminde, ağızda ilk olarak güçlü tatlı bir tat, daha sonra hafif buruk-ekşi bir tat bırakmaktadır (Barreca ve ark., 2011).

Kamkat ilk kez M.Ö. 118'de Çin'de tanımlanmış olup, Kantonca'dan çevirisi altın (kum) iyi şans (quat), altın şans anlamına gelmektedir. Farklı dillerde kumquat, cumquat, jinju, kinkan olarak adlandırılmakla beraber Türkiye'de altın portakal olarak da bilinmektedir. Çin'den sonra Japonya ve Tayvan'da da üretimine başlanan kamkat, 1600'lü yılların başında Avrupa'da, 1825'ten sonra da Hawaii'de tanınmış ve üretilmeye başlanmıştır (Peng ve ark., 2013; Love ve ark., 2017). Günümüzde; Filipinler, Çin, Şili, Kore, Japonya, Tayvan, Güneydoğu Asya, Nepal, Güney Pakistan, İran, başta Yunanistan olmak üzere Avrupa, Amerika'nın özellikle Florida, Alabama, Louisiana, Kaliforniya gibi eyaletleri ve Hawaii'de yetiştirilmektedir (Anonim, 2011). Çin yılda 18 000 tonun üzerindeki hasat

kapasitesiyle en büyük kamkat üreticisidir (Love ve ark., 2017).

Fortunella Margarita Swingle başta olmak üzere kamkat türleri şu şekilde sıralanabilir: *Fortunella japonica*, *Fortunella crassifolia*, *Fortunella hindsii Swingle* ve *Fortunella obovata*, *Fortunella polyandra Tanaka* (Wang ve ark., 2012; Peng ve ark., 2013). *Fortunella Margarita* nagami kamkat, *Fortunella crassifolia* jingdan veya meiwa kamkat, *Fortunella hindsii* Hong Kong vahşi kamkat, *Fortunella japonica* marumi kamkat olarak da bilinmektedir (Love ve ark., 2017). Nagami kamkat oval kamkat olarak da bilinmekle beraber 2-5 çekirdekli, koyu turuncu renkli, hoş aromalı bir kamkat türüdür. Marumi kamkat yuvarlak kamkat olarak da bilinmektedir. Meyve boyutu nagamiye kıyasla daha küçük, kabuğu daha ince ve tatlı, pürüzsüz, altın sarısıdır. 1-3 çekirdeğe sahip olup nagami türüne göre soğuğa daha dayanıklıdır. Meiwa kamkat ise tatlı kamkat olarak da adlandırılmakla beraber kalın bir kabuğa, tatlı meyve etine, suyuna ve çok az çekirdeğe sahiptir (Jarvis, 2017). Meiwa türünün nagami ve marumi türlerinin doğal bir hibriti olduğu düşünülmektedir. Çoğu meyvesinde çekirdek bulunmamaktadır. Tüketiciler tarafından taze tüketim için en uygun kamkat türü olarak meiwa kamkat tercih edilmektedir (Anonim, 2011).

Subtropikal bir ağaç olan kamkat, yavaş büyüyen, canlı, verimli, yaprak dökmeyen, çalı formunda bir ağaçtır (Güney ve ark., 2015). Boyları 2.5-4.5 metre arasında olup, genellikle 3, nadiren de 4.5 metrenin üzerindedir (Güney ve ark., 2015; Jarvis, 2017; Love ve ark., 2017). Kamkat ağacının; dalları seyrek, az dikenli veya dikensiz, yaprakları küçük, parlak ve koyu yeşil, çiçekleri ise beyazdır. Hidrofilik bir ağaçtır, uzun kuraklık dönemlerinde sulanma ihtiyacı vardır ve su kıyısındaki yerlerde yetişen ağaçlarda meyve verimi yüksektir (Güney ve ark., 2015). Sıcaklığa toleranslı, kuraklık ve sele karşı duyarlıdır (Love ve ark., 2017). Meyveler Kasım ayından Nisan ayına kadar hasat

edilmektedir. Bitki kışın uyku periyoduna girdiğinden soğuğa karşı dayanıklıdır (Jarvis, 2017).

Kamkat hem sahada hem de saksıda yetiştirilebilen bir bitkidir. İklim ve toprak isteği diğer turunçgil meyvelerine benzemektedir. Daha dayanıklı bir meyve olan kamkat için ideal toprak tınlı ve derin topraklardır. Tohumdan yetiştirildiğinde kökler iyi gelişmediğinden, kamkat genellikle portakal anaçlarına aşı ile yetiştirilir. Kamkatı aşılama için misket limonu ve greyfurt ağaçları da uygundur. Bitkiyi beslemek amacıyla narenciyelere uygun gübreler veya azot, fosfor, potasyumlu gübreler tercih edilmektedir. Budama ihtiyacı yoktur fakat şekil vermek için budama yapılabilir. Akdeniz meyve sineği bitkinin en önemli zararlısıdır. Rutin ilaçlamalarla meyve sineğinin zararı engellenebilir (Jarvis, 2017; Love, 2017).

Kamkat 2-4 °C'de depolandığında, ticari depolarda 1-2 ay, ev tipi buzdolaplarında ise 2-3 hafta bozulmadan kalabilmektedir. Oda sıcaklığında ise 1-2 gün dayanabilmektedir. Bütün, dilimlenmiş ya da suyu sıkılmış meyveler dondurularak da muhafaza edilmektedir (Barreca

ve ark., 2011). Ayrıca şeker şurubu şeklinde gıda endüstrisinde de kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2012).

Taze olarak meyve salataları ve içeceklere eklenebildiği gibi; şeker, marmelat, şarap, likör, turşu ve sos gibi ürünlere de işlenmektedir (Sadek ve ark., 2009; Barreca ve ark., 2011; Wang ve ark., 2012; Peng ve ark., 2013). Kamkat meyve çayı ise kamkatın Tayvan'daki özel bir tüketim şeklidir (Peng ve ark., 2013).

Besinsel Özellikleri: Kamkat; pektin, kalsiyum, fosfor, demir, vitaminler, karotenoidler, flavonoidler ve uçucu yağlar açısından zengin, antioksidan kapasitesi ve fitokimyasal içeriği yüksek bir meyvedir (Wang ve ark., 2012; Liu ve ark., 2018). Yüksek besin değeri ve terapötik özellikleri nedeniyle *Fortunella* türlerinin meyveleri ve yaprakları geleneksel Çin halk tıbbında kullanılmaktadır (Sadek ve ark., 2009). Çizelge 1'de kamkatın Amerika ulusal gıda kompozisyonu veritabanına (USDA) göre, 100 gram çiğ yenilebilir porsiyonundaki besin içeriği ile diğer bazı narenciyelerin besin içeriğinin karşılaştırması verilmiştir (Anonim, 2016).

Çizelge 1. Kamkatın ve Diğer Bazı Narenciyelerin Kimyasal Kompozisyonu (Anonim, 2016)

Meyve	Su (g)	Enerji (kcal)	Protein (g)	Yağ (Toplam) (g)	Karbonhidrat (g)	Diyet Lif (Toplam) (g)
Çiğ Bütün Kamkat	80.85	71	1.88	0.86	15.90	6.5
Portakal	86.75	47	0.94	0.12	11.75	2.4
Mandarin	85.17	53	0.81	0.31	13.34	1.8
Greyfurt	90.89	32	0.63	0.10	8.08	1.1
Limon	88.98	29	1.10	0.30	9.32	2.8

Kamkatın besin içeriğinin önemli bir kısmını karbonhidratlar, karbonhidrat içeriğinin önemli bir kısmını ise şekerler oluşturmaktadır. Kamkat; 10.36 g 100 g⁻¹ fruktoz, 9.47 g 100 g⁻¹ glikoz ve 12.42 g 100 g⁻¹ sakaroz içermektedir (Shanmugavelan ve ark., 2013). Bu değerler sırasıyla; portakalda 2.15 - 2.00 - 2.08, mandarinde 1.29 - 1.15 - 3.21, greyfurtta 2.20 - 2.02 - 2.43 ve limonda 0.58 - 0.51 - 0.28 g 100 g⁻¹'dir (Anonim, 2017). Diğer narenciyelerle

kıyaslandığında kamkatın şeker içeriği daha fazladır. Buna karşın buruk tadı yapısındaki flavonoidler ve terpenoidlerden kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2012).

Diğer narenciyelere kıyasla kamkatın su içeriği düşük, enerji değeri ise yüksektir. Toplam protein, karbonhidrat, yağ ve diyet lif içeriği bakımından da diğer narenciye meyvelerinden zengindir (Anonim, 1972; Anonim, 2016; Anonim, 2017).

Kamkatın demir, kalsiyum, magnezyum ve sodyum içeriği, portakal, mandarin, greyfurt ve limondan yüksektir. Kamkatın A vitamini değeri greyfurt ve mandarinden düşük, portakal ve limondan yüksektir (Anonim, 2016; Anonim, 2017). B₂ vitamin içeriğinin fazla olması, antioksidanlık ve bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi açısından kamkatın besinsel önemini göstermektedir (Vinci ve ark., 1995). Taze kamkatın yenilebilir kısımlarının askorbik

asit içeriği 43.9 - 55.29 mg 100 g⁻¹ arasında değişmektedir. Kamkatın C vitamini içeriği mandarin ve greyfurttan yüksek, portakal ve limondan düşük olmasına karşın, değerler arasında çok fazla bir fark yoktur (Vinci ve ark., 1995; Anonim, 2016). Çizelge 2’de kamkat ve diğer bazı narenciyelerin mineral madde kompozisyonları, Çizelge 3’te ise vitamin içerikleri verilmiştir (Anonim, 2016).

Çizelge 2. Kamkat ve Diğer Bazı Narenciyelerin Mineral Madde Kompozisyonu (mg 100 g⁻¹) (Anonim, 2016)

Meyve	Fe	Ca	K	Mg	P	Na	Zn
Kamkat	0.86	62	186	20	19	10	0.17
Portakal	0.10	40	181	10	14	0	0.07
Mandarin	0.15	37	166	12	20	2	0.07
Greyfurt	0.09	12	139	8	8	0	0.07
Limon	0.60	26	138	8	16	2	0.06

Çizelge 3. Kamkat ve Diğer Bazı Narenciyelerin Vitamin İçeriği (Anonim, 2016)

Meyve	Vitamin A (RAE) (µg)	Vitamin B ₆ (mg)	Vitamin C (mg)	Riboflavin (mg)
Kamkat	15	0.036	43.9	0.090
Portakal	11	0.060	53.2	0.040
Mandarin	34	0.078	26.7	0.036
Greyfurt	46	0.042	34.4	0.020
Limon	1	0.080	53.0	0.020

Uçucu Yağ İçeriği ve Kompozisyonu:

Kamkatın uçucu yağ kompozisyonu, diğer aromatik bitkilerde olduğu gibi meyvenin lezzet ve aroma profiline katkıda bulunmakta, ayrıca polifenoller, flavonoidler ve karotenoidler gibi besinsel değeri olmayan fitokimyasal madde içeriğiyle de insan sağlığında önemli rol oynamaktadır (Wang ve ark., 2012; Güney ve ark., 2015). Kamkatın bütün türlerinin çoklu doymamış yağ asidi içerikleri (PUFA), doymuş (SFA) ve tekli doymamış yağ asidi (MUFA) içeriklerinden fazladır (Güney ve ark., 2015). Bütün türler için, toplam içerikte diğerlerine kıyasla fazla olan bileşikler sırasıyla; SFA’da palmitik asit (C16:0), MUFA’da oleik asidin metil esteri (C18:1n-9) ve *Fortunella hindsii* haricinde PUFA’da linoleik asidin metil esteri (C18:2n6) olarak dikkat çekmektedir (Güney ve ark., 2015).

Fortunella crassifolia türünün kabuğundaki uçucu yağ kompozisyonunu sırasıyla; % 85.42 ile terpenler, % 3.3 ile alkoller, % 1.8 ile ketonlar, % 1.72 ile esterler ve % 0.18 ile aldehitler oluşturmaktadır (Wang ve ark., 2012). *Fortunella japonica*’da kabuktaki uçucu yağın % 89’unu terpenler, % 3.2’sini doymamış yağ asitleri, % 10.3’ünü diğer bileşikler; çekirdekdeki uçucu yağın ise % 83.8’ini terpenler, % 7.3’ünü doymamış yağ asitleri, % 3.8’ini diğer bileşikler oluşturmaktadır (Shafaghatlonbar ve Nouri, 2015). *Fortunella margarita*’da, hem bütün meyvedeki hem de kabuk kısmındaki uçucu yağ bileşiminde en büyük payı monoterpenler almaktadır (Peng ve ark., 2013). Çizelge 4’te farklı kamkat türlerinin uçucu bileşen kompozisyonu verilmiştir (Güney ve ark., 2015).

Çizelge 4. Kamkat Türlerinin Uçucu Bileşen Kompozisyonu (Güney ve ark., 2015)

Bileşen (%)	<i>F. hindsii</i>	<i>F. crassifolia</i>	<i>F. obovata</i>	<i>F. margarita</i>
Esterler	0.39	-	2.51	-
Terpenler	94.54	91.49	87.28	92.08
Alkoller	2.57	0.90	2.82	3.69
Aldehitler	2.07	1.71	6.08	-
Diğer	0.43	2.21	3.82	4.23

Çizelge 5. Kamkat Türlerinin Majör Terpen Bileşik Oranları (%)

Tür	D-Limonen	β -Mirsen	Germakrin D	Kaynaklar
<i>F. hindsii</i>	72.05	2.13	-	(Güney ve ark., 2015)
<i>F. crassifolia</i>	70.70	3.56	-	(Güney ve ark., 2015)
<i>F. japonica</i> (Kabuk)	51.0	8.5	12.1	(Shafaghathlonbar ve Nouri, 2015)
<i>F. japonica</i> (Çekirdek)	47.1	9.4	6.3	(Shafaghathlonbar ve Nouri, 2015)
<i>Fortunella margarita</i> (Kabuk)	95.06	1.52	1.2	(Peng ve ark., 2013)
<i>Fortunella margarita</i>	93.8	2.7	1.34	(Fitsiou ve ark., 2016)

Çizelge 5'te ise değişik kamkat türlerinin farklı fraksiyonlarındaki majör terpen bileşiklerinin oranları verilmiştir.

Kamkatın d-limonen içeriği; limon (% 65), mandarin (% 86 - 90) ve portakalın (% 88 - 90) d-limonen içeriğinden yüksektir (Güney ve ark., 2015). Ayrıca *F. japonica* türünün meyvelerinin ve *F. crassifolia* türünün kabuk kısmının uçucu yağ bileşiminde linalool oransal olarak fazla bulunmakla birlikte, *F. margarita* türünün hem kabuklarındaki hem meyvelerindeki uçucu yağ; linalool, terpinen-4-ol ve a-terpineol gibi terpen alkollerini fazla miktarda ihtiva eder (Quijano ve Pino, 2006; Wang ve ark., 2012; Peng ve ark., 2013). Kamkatın karakteristik aromasını veren bileşik sitronelil asetatdır (Choi, 2005).

Fenolik Bileşik İçeriği ve Kompozisyonu: Kamkat (*F. margarita*); portakal, mandarin, bergamot, limon, kalamondin ve greylift arasında yüksek fenolik bileşik içeriğine ve düşük flavonoid içeriğine sahip bir meyvedir. Bileşimindeki hesperidin ve didymin miktarı, diğer flavonoid glikozitlerinin miktarından fazladır. Kamkat kabuğu, meyve etine kıyasla flavonoid ve flavonoid glikozitlerini daha fazla içermektedir (Ramful ve ark., 2010).

Fortunella margarita türünün kabuk kısmındaki önemli fenolik gruplar C-glikolize ile

O-glikolize flavonlar, C-glikolize ile O-glikolize flavanonlar, flavonoller ve kalkonlardır. Sinapik asit, p-kumarik asit ve klorojenik asit (esterler) ile bunların türevleri ise nagami kamkat kabuğunun bileşimindeki baskın fenolik bileşiklerdir (Sadek ve ark., 2009). Olgunlaşmamış kamkatta flavonoid kompozisyonunun % 90'ını C-glikolize bileşikler, % 10'unu O-glikolize bileşikler, olgunlaşmış kamkatta ise flavonoid kompozisyonunun % 93.2'sini C-glikolize bileşikler, % 6.8'ini O-glikolize bileşikler oluşturmaktadır. Hem olgunlaşmış hem olgunlaşmamış kamkatta C-glikolize majör bileşen 3',5'-Di-C- β -glukopiranozilfloretilin (DGPP) ve O-glikolize majör bileşen fortunellindir (Lou ve ark., 2016). Genel olarak flavonoidlerdeki majör bileşik ise yine DGPP'dir (Ogawa ve ark., 2001; Barreca ve ark., 2011; Lou ve ark., 2015). Olgunlaşmamış kamkattaki (*F. margarita*) diğer iki önemli bileşik ise margariten ve izomargaritendir (Lou ve ark., 2015). Ayrıca kamkatta hem fenolik hem de flavonoid bileşik içeriği olgunlaşmayla azalmaktadır (Barreca ve ark., 2011; Lou ve ark., 2016). Çizelge 6'da olgunlaşmış ve olgunlaşmamış kamkatın (*F. margarita*) farklı çözücülerle elde edilen toplam fenolik bileşik içeriği ile toplam flavonoid içeriği verilmiştir

(Lou ve ark., 2016). Çizelge 7’de ise dört kamkat türünün kabuk, yaprak ve meyve suyundaki DGPP içeriği verilmiştir. DGPP, narirutin, naringin, hesperidin ve neohesperidin gibi turunçgil flavonoidlerine göre daha özgün bir flavonoid glikozitidir. *Fortunella* türleri naringenin C-glikolizasyonundan oluşan baskın bir flavonoid-biyosentetik yola sahip olup, floretin ve flavon yapıları C-glikolizasyondan sonra oluşmaktadır. Bu

nedenle DGPP kamkat türünün karakteristik bileşimidir (Ogawa ve ark., 2001). Fenolik gruba bir 3,3-dimetilalil zincirin bağlanmasıyla ferulik asitten türetilen sekonder metabolit olan boropinik asit, nadir oluşan ikincil metabolit ve biyolojik aktif bir üründür. Kamkatın boropinik asit içeriği limon, portakal, mandarin, misket limonu, greycourt ve ağaç kavunundan fazladır (Genovese ve ark., 2014).

Çizelge 6. Olgunlaşmış ve Olgunlaşmamış Kamkatta Toplam Fenolik Bileşik ve Flavonoid İçeriği (Lou ve ark., 2016)

Çözücü		Toplam Fenolik				Toplam Flavonoid			
		Olgunlaşmamış		Olgunlaşmış		Olgunlaşmamış		Olgunlaşmış	
		Kabuk	M. Eti	Kabuk	M. Eti	Kabuk	M. Eti	Kabuk	M. Eti
		(GAE mg 100g ⁻¹ kuru ekstrakt)				(QE mg 100g ⁻¹ kuru ekstrakt)			
Sıcak Su	80°C	3000	1540	1362	799	288	156	173	98
	90°C	2984	1930	1042	768	326	207	153	95
	100°C	2346	1477	1014	861	265	159	160	103
Etanol	% 50	1848	1129	919	746	132	53	54	28
	% 60	1823	1093	956	720	147	72	68	25
	% 70	1836	1139	937	733	179	80	80	44
	%80	1832	1206	984	724	215	55	93	36
	%95	1537	1204	551	571	241	90	122	46
Metanol		2082	1375	1096	848	218	57	128	56

Çizelge 7. Kamkat Türlerinin DGPP İçeriği (Ogawa ve ark., 2001)

Tür	DGPP İçeriği (mg g ⁻¹ , kuru ağırlık)		
	Kabuk	Meyve Suyu	Yaprak
Meiwa	6.5	2.6	60.2
Marumi	6.8	1.5	47.6
Nagami	15.2	4.6	46.1
Malayan	10.1	10.5	21.3

Antioksidan Kapasitesi: Fenolik bileşik içeriği diğer narenciyelerden fazla olan kamkat, yüksek TEAC ve FRAP değerleri ile düşük IC₅₀ değerine sahip olup, narenciyeler arasında yüksek antioksidan aktiviteye sahip bir meyve konumundadır. Kamkatın içeriğindeki fenolik bileşiklerin antioksidan kapasitesi üzerindeki etkisi, aralarındaki güçlü korelasyondan kaynaklanmaktadır. Fakat antioksidan kapasiteyi birden çok fitokimyasal maddenin sinerjik etkisi oluşturmaktadır (Ramful ve ark., 2011).

Olgunlaşmamış kamkat kabuğundan izole edilen fenolik bileşiklerden DGPP ve

margariten, DPPH radikal yakalama potansiyeli üzerinde en etkili iki bileşiktir (Lou ve ark., 2016). Olgunlaşmış kamkattan (*F. japonica*) elde edilen meyve suyu DPPH radikallerine karşı olgunlaşmamış kamkattakinden daha fazla etkinlik göstermektedir. Antioksidan aktivitenin DPPH’de yaklaşık % 79’ünü ve ABTS’de yaklaşık % 93’ünü oluşturmasıyla flavonoidler, olgunlaşmamış kamkatın antioksidan aktivitesinin büyük bir kısmından sorumlu bileşiklerdir. Buna karşın, olgun kamkat suyunun toplam flavonoid içeriği, antioksidan aktivite üzerinde DPPH’de yaklaşık % 34 ve

ABTS'de yaklaşık % 38 etkinlik göstermektedir. Bu durum olgun kamkat suyundaki antioksidan aktivitede diğer bileşenlerin de sorumlu olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca DPPH radikal yakalama aktivitesinin neredeyse yarısını (yaklaşık olarak olgun örnekte % 40 ve olgunlaşmamış örnekte % 57) ve ABTS radikal yakalama aktivitesinin ise neredeyse tamamını (yaklaşık olarak olgun örnekte % 84 ve olgunlaşmamış örnekte % 81) kamkatın majör fenolik bileşiği olarak tanımlanan DGPP oluşturmaktadır (Barreca ve ark., 2011).

Kamkat (*F. japonica*) kabuk ve çekirdeğinin uçucu yağı da önemli antioksidan aktiviteye sahiptir (Shafaghatlonbar ve Nouri, 2015). Narenciyelerde meyve kabuğu güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmasına karşın, meyvenin diğer bölümlerine kıyasla küçük bir kısmı oluşturmakta ve tüketilmemektedir. Bununla birlikte, kamkat kabuğuyla beraber tüketildiğinden, antioksidan etkinlik ve serbest radikal yakalama potansiyeliyle, sağlığa etkisi açısından diğer turuncgillerden daha avantajlı bir konumdadır (Kondo ve ark., 2005).

Ayrıca kamkat esansiyel yağı hem *Saccharomyces cerevisiae* hem de *Aspergillus niger* üzerinde önemli derecede antifungal özellik göstermektedir. Ayrıca kamkat uçucu yağının kanser hücrelerine karşı antiproliferatif etkisi de vardır (Fitsiou ve ark., 2016).

İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi: *Fortunella* türlerinin meyve ve yaprakları geleneksel Çin halk tıbbında, özellikle soğuk algınlığı ve öksürük için yüzyıllardır kullanılmakla beraber, antidepresan, balgamın atılması ve alkol zehirlenmesinin azaltılması için de kullanılmaktadır (Ogawa ve ark., 2001; Güney ve ark., 2015; Liu ve ark., 2018). Kamkat iyi bir vitamin ve antioksidan kaynağı olup; ateş, safra kesesi taşı, hazımsızlık, karın ağrısı, hepatit, yüksek tansiyon, iltihaplı hastalıklar, astım, öksürük, zatürre, nefes darlığı ve boğmaca gibi hastalıkların hafifletilmesi ve/veya iyileştirilmesinde tıbbi olarak da

kullanılabilmektedir (Elabd, 2007; Ramful ve ark., 2011; Love ve ark., 2017). Ayrıca kamkat yağı alerjilere, enflamatuvar hastalıklara, kansere, kılcal kırılgenlik ve damar sertliğine karşı terapötik etki göstermektedir (Güney ve ark., 2015).

Kamkat kabuk yağının içeriğindeki monoterpenler antitümör etki göstermekte, majör monoterpen olan d-limonen ise kanseri önlemektedir (Güney ve ark., 2015). Kamkatta tespit edilen 4'-geraniloksiferulic asit, fare deneylerinde antienflamatuvar, nöroprotektif ve kolon kanserine karşı kemopreventif etki göstermektedir (Genovese ve ark., 2014). Kamkattaki kriptoksantin, zeaksantin ve lutein göz sağlığında faydalıdır (Love ve ark., 2017). Kamkat meyve çayı solunum yolu hastalıkları için iyileştiricidir. Kamkatın majör fenolik bileşiği olan DGPP, tirozinaz aktivitesini inhibe etmekte, floretin ile asasetin kanseri önleyici etki, fotunellin antibakteriyel aktivite, poncirin ise mide hastalıklarına karşı koruyucu etki göstermektedir (Lou ve ark., 2016). Sağlık için iyi bir antioksidan kaynağı olan kamkat, antimikrobiyal özelliğiyle de gıdaların korunmasında sentetik koruyuculara karşın doğal bir alternatiftir (Sadek ve ark., 2009; Fitsiou ve ark., 2016).

SONUÇ

Kamkat besin değeri yüksek ve kolay erişilebilir biyoaktif madde potansiyeli olan bir meyvedir. Kamkat reçeli beslenmede, bazı mineral maddelerin alımı için iyi bir kaynaktır (Turgut ve ark., 2015). Kamkat likörü parlak, yarı saydam rengi ve hoş aromasıyla tüketime uygun, iyi bir içki alternatifidir (Zhang ve Liu, 2010). Düşük kalorili meyveli yoğurt üretiminde, doğal bir tatlandırıcı olarak kamkat meyvesinin kullanımı uygundur (Mousa ve ark., 2011). Kabuğuyla birlikte bütün olarak tüketilebilmesi, diğer narenciyelere kıyasla fenolik bileşikler gibi biyoaktif maddelerin alımında kamkatta avantaj sağlamaktadır. Kamkat ilaç endüstrisinde, farmasötik alanda

veya gıda endüstrisinde, fonksiyonel gıda üretiminde yeni fırsatlar sunan önemli bir meyvedir (Aruoma ve ark., 2012; Genovese ve ark., 2014; Güney ve ark., 2015; Fitsiou ve ark., 2016)

KAYNAKLAR

- Anonim, 1972. Food composition table for use in East Asia, <http://www.fao.org/docrep/003/X6878E/X6878E09.htm> (Erişim Tarihi: 07.11.2017).
- Anonim., 2011. Kumquats and kumquat hybrids *Citrus japonica* Thunb. (formerly *Fortunella Swingle*), <http://citruspages.free.fr/kumquats.html#nagami> (Erişim Tarihi: 27.10.2017).
- Anonim., 2016. United States Department of Agriculture USDA Food Composition Databases, <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2254?manu=&fgcd=&ds=>, (Erişim Tarihi: 03.11.2017).
- Anonim., 2017. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı TürKomp Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, <http://www.turkomp.gov.tr> (Erişim Tarihi: 07.11.2017).
- Aruoma OI, Coles LS, Landes B, Repine JE, 2012. Functional benefits of ergothioneine and fruit- and vegetable-derived nutraceuticals: Overview of the supplemental issue contents. *Preventive Medicine*, 54, 4-8.
- Barreca D, Bellocco E, Caristi C, Leuzzi U, Gattuso G, 2011. Kumquat (*Fortunella japonica Swingle*) juice: Flavonoid distribution and antioxidant properties. *Food Research International*, 44, 2190-2197.
- Choi HS, 2005. Characteristic odor components of kumquat (*Fortunella japonica Swingle*) peel oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (5): 1642-1647.
- Elabd EAEM, 2007. Phytochemical and biological studies on *Fortunella margarita* (Lour.) Swingle (Kumquat) (*Rutaceae*) growing in Egypt, Pharmacognosy Department National Research Centre, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Fitsiou E, Mitropoulou G, Spyridopoulou K, Tiptiri-Kourpeti A, Vamvakias M, Bardouki H, Panayiotidis MI, Galanis A, Kourkoutas Y, Chlichlia K, Pappa A, 2016. Phytochemical profile and evaluation of the biological activities of essential oils derived from the Greek aromatic plant species *Ocimum basilicum*, *Mentha spicata*, *Pimpinella anisum* and *Fortunella margarita*. *Molecules*, 21, 1069.
- Genovese S, Fiorito S, Locatelli M, Carlucci G, Epifano F, 2014. Analysis of biologically active oxyprenylated ferulic acid derivatives in citrus fruits. *Plant Foods for Human Nutrition*, 69, 255-260.
- Güney M, Öz AT, Kafkas E, 2015. Comparison of lipids, fatty acids and volatile compounds of various kumquat species using HS/GC/MS/FID techniques. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95 (6): 1268-1273.
- Jarvis BJ, 2017. Get acquainted with kumquat. Pasco County Cooperative Extension, Florida.
- Kondo S, Katayama R, Uchino K, 2005. Antioxidant activity in meiwa kumquat as affected by environmental and growing factors. *Environmental and Experimental Botany*, 54, 60-68.
- Liu Y, Liu Y, Liu Y, Liu H, Shang Y, 2018. Evaluating effects of ellagic acid on the quality of kumquat fruits during storage. *Scientia Horticulturae*, 227, 244-254.
- Lou SN, Lai YC, Huang JD, Ho CT, Ferng LHA, Chang YC, 2015. Drying effect on flavonoid composition and antioxidant activity of immature kumquat. *Food Chemistry*, 171, 356-363.
- Lou SN, Lai YC, Hsu YS, Ho CT, 2016. Phenolic content, antioxidant activity and effective compounds of kumquat extracted by different solvents. *Food Chemistry*, 197, 1-6.
- Love K, Bowen R, Fleming K, 2017. Twelve fruits with potential value-Added and culinary uses. University of Hawai'i College of Tropical Agriculture and Human Resources, 13-15.

- Mousa RAS, El-Rahman HAA, El-Massry FHM, 2011. Effect of some natural sweeteners on yoghurt with fruit (kumquat) during storage. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, 89 (3): 1039-1051.
- Ogawa K, Kawasaki A, Omura M, Yoshida T, Ikoma Y, Yano M, 2001. 3',5'-Di-C- β -glucopyranosylphloretin, a flavonoid characteristic of the genus *Fortunella*. *Phytochemistry*, 57, 737-742.
- Peng LW, Sheu MJ, Lin LY, Wu CT, Chiang HM, Lin WH, Lee MC, Chen HC, 2013. Effect of heat treatments on the essential oils of kumquat (*Fortunella margarita* Swingle). *Food Chemistry*, 136, 532-537.
- Quijano CE, Pino JA, 2006. Volatile compounds of round Kumquat (*Fortunella japonica* Swingle) peel oil from Colombia. *Journal of Essential Oil Research*, 21 (6): 483-485.
- Ramful D, Bahorun T, Bourdon E, Tarnus E, Okezie I, Aruoma OI, 2010. Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. *Toxicology*, 278, 75-87.
- Ramful D, Tarnus E, Aruoma OI, Bourdon E, Bahorun T, 2011. Polyphenol composition, vitamin C content and antioxidant capacity of Mauritian citrus fruit pulps. *Food Research International*, 44, 2088-2099.
- Sadek ES, Makris DM, Kefalas P, 2009. Polyphenolic composition and antioxidant characteristics of kumquat (*Fortunella margarita*) peel fractions. *Plant Foods of Human Nutrition*, 64, 297-302.
- Shafaghatlonbar A, Nouri A, 2015. Chemical constituents and antioxidant activity of essential oil and organic extract from the peel and kernel parts of *Citrus japonica* Thunb. (Kumquat) from Iran. Formerly *Natural Product Letters*, 30 (9): 1093-1097.
- Shanmugavelan P, Kim SY, Kim JB, Kim HW, Cho SM, Kim SN, Kim SY, Cho YS, Kim HR, 2013. Evaluation of sugar content and composition in commonly consumed Korean vegetables, fruits, cereals, seed plants, and leaves by HPLC-ELSD. *Carbohydrate Research*, 380, 112-117.
- Turgut DY, Gölükçü M, Tokgöz H, 2015. Kamkat (*Fortunella margarita* Swingle) meyvesi ve reçelinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Derim*, 32 (1): 71-80.
- Vinci G, Rot F, Mele G, 1995. Ascorbic acid in exotic fruits: a liquid chromatographic investigation. *Food Chemistry*, 53, 211-214.
- Wang YW, Zeng WC, Xu PY, Lan YJ, Zhu RX, Zhong K, Huang YN, Gao H, 2012. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of kumquat (*Fortunella crassifolia* Swingle) peel. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3382-3393.
- Zhang P, Liu X, 2010. Development of oval kumquat liqueur. *China Academic Journals full-text database, Liquor-Making Science & Technology*, 2010-02.

Bal Mumu ve Propolis Gibi Kaplama Ürünlerinin Böcekteki Etkisinin Belirlenmesi

Eda GÜNEŞ^{*1}, Durmuş SERT², Hatice Kübra ERÇETİN³

ÖZET: Gıda sanayiinde, ürünleri dış etkenlere karşı korumak, raf ömrünü uzatmak ve ürün kalitesini artırmak amacıyla yenilebilir film ve kaplamalar, ürünleri ambalajlama aşamasında kullanılmaktadır. Elma, yenilebilir kaplama (%5 propolis ve %95 bal mumu) ile kaplanmış, besin olarak tüketilecek canlılar üzerindeki etki belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla elma dilimleri bal mumu ve propolis ile kaplanmış olup model organizma larvaları *Drosophila melanogaster* Meigen (1830) aşılansarak yaşama-gelişimi takip edilmiştir. Dişi ve erkek bireylerde tekstür analizi yapılmıştır. Yenilebilir kaplama olan (KE) ve olmayan (KUE) elmalarla böceğin beslenmesi, gelişim sürelerini yaklaşık bir gün geciktirmiştir. KUE ile beslenen ergin bireylerin sertliğinin deney grubunda bulunanlara oranla daha fazla olduğu görülmüştür. Bu kaplamanın kullanılması, beslenme sonrası ürünün doğaya atıldığı zaman diğer canlılara da zarar vermeyeceği için doğa dostu olarak kullanımının uygun olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Elma, *Drosophila*, Propolis, Bal Mumu, Tekstür

Determination of the Effect of Some Coating Products such as Honey Wax and Propolis on Insect

ABSTRACT: Edible film and coatings have been used in the purpose of packaging products in the food industry in order to protect products against exterior factors, extend shelf life and increase quality. The apple is coated with edible coating (5% propolis and 95% wax) and the effect on the organisms that can consume the coating as nutrients is tried to be determined. For this purpose, apple slices were covered with beeswax and propolis, model organism larvae *Drosophila melanogaster* Meigen (1830) were inoculated on the coating and life-development was followed, and texture analysis was performed in male and female individuals. Feeding the insect with edible coating (KE) and non-(KUE) apples delayed development times by approximately one day. It was observed that the hardness of the mature individuals fed with KUE was more than the ones in the experimental group. It is thought that the use of this coating is suitable for use as environmentally friendly, since it will not harm other creatures when the product is thrown into the nature after feeding.

Keywords: Apple, *Drosophila*, Propolis, Honey Wax, Texture

¹ Eda GÜNEŞ (Orcid ID: 0000-0001-7422-9375), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları, Konya, Türkiye

² Durmuş SERT (Orcid ID: 0000-0002-4073-0468), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Konya, Türkiye

³ Hatice Kübra ERÇETİN (Orcid ID: 0000-0001-7935-4052), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Ana Bilim Dalı, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Eda GÜNEŞ, e-mail: egunes@konya.edu.tr

GİRİŞ

Gıda endüstrisinde, ürünlerin ambalajlama sürecinde yenilebilir film ve kaplamaların kullanımı çok eskilere dayanmaktadır. Eski dönemlerde gıdalardaki nem kaybını azaltmak amacıyla kullanılan yenilebilir film ve kaplamalar, günümüzde gıdaların raf ömrünü uzatmak ve gıdaların kalite özelliklerini muhafaza etmek amacıyla uygulanmaktadır (Tural ve ark., 2017). Özellikle polisakkaritler, proteinler, lipitler, çözücüler, plastikleştirici maddeler ve katkı maddeleri, bitkisel ya da hayvansal kaynaklı olarak tek başına ya da kombine olarak kullanılabilir. Bal, dünyanın her yerinde üretilen ve tüketimi yaygın en eski besin maddelerinden biri olmasının yanında; düşük su aktivitesi, yüksek şeker konsantrasyonu sayesinde mikrobiyal bozulma göstermeden depolanabilmesi ve doğal olması yenilebilir kaplama uygulamalarında kullanılabilirliğini arttırmaktadır (Genç ve Dodoloğlu, 2002; Delikanlı ve Özcan, 2014). Bal mumu ise arıların bal üretimi sırasında bal kıvama geldiğinde petekte bulunan altıgen hücreleri kapattıkları bir maddedir ve yenilebilir kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır (Bakan, 2009). Propolis ise bal arıları tarafından (bitkilerin kozalak, kabuk, tomurcuk, filizlerinden toplanan yağ, polen, özel reçine ve mumsu maddelerin karışımı) üretilen çok kuvvetli anti-viral, anti-bakteriyel, anti-fungal etkiye sahip yapışkan bir yenilebilir kaplama ürünüdür (Kumova ve ark., 2002).

Elma, dünyada çok geniş yayılma alanı gösteren ve farklı iklimlerde üretimi yapılabilen bir meyvedir. Elma, ülkemizde hemen her bölgede iklim şartlarının uygunluğu ve gen merkezi olması nedeniyle çok eski yıllardan beri yetiştirilmektedir (Cennet ve Karaçayır, 2009). Günümüzde sadece taze olarak tüketilmekten ziyade elma suyu, püresi, kabukları, kurutması gibi birçok şekilde gıda endüstrisinde kullanılması elmaya verilen önemi arttırmakta, hem insektisit hem de herbisit kullanımının doğal süreçte azaltılarak besinin korunması ve ilaçların

doğal olmayan düşmanlarında birikiminin azaltılması giderek önem kazanmaktadır. Bu doğrultuda raf ömrünü uzatmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Sağlıklı ve raf ömrü uzun besinlerin üretiminde çevre ve insan üzerindeki etki çeşitli şekillerde araştırılmaktadır. Canlılar ve çevre açısından başarılı tahminlerin yapılabilmesi için model organizmalar kullanılmakta (Dahmann, 2008) bunlar arasında meyve sineği olarak da bilinen *Drosophila melanogaster* Meigen (1830) en sık başvurulan organizma olarak yer almaktadır (Demir, 2016). *Drosophila* L. (1758)'nin model olarak kullanılma sebeplerinden biri laboratuvar şartlarında hızlıca üretilerek deneylerin tekrar edilebilirliğinin yüksek olması, diğeri ise bağırsağının insan gastrointestinal sistemi ile epitel doku gibi birçok benzerlik göstermesidir (Casali ve Battle, 2009; Buchon ve ark., 2013; Güneş ve Sert, 2018). Bunun yanında beslenmeye ve uygulanan kimyasal/ilaç gibi maddelere bağlı olarak vücut yüzeylerinde bulunan biyopolimer kitin yapısı ve sertliğini değiştirmektedir (Geçer ve ark., 2004; Özbek, 2010; Bulut ve Elibüyük, 2017). Sertliğin ölçülmesi için kullanılan tekstür analizi aslında besinlerin yapısal, mekanik ve yüzey özelliklerinin, görme, işitme, dokunma ve kinestetik yol ile belirlendiği bir kalite kriteridir (Ertaş ve Doğruer, 2010). Sebze, meyve, şekerleme ve yenilebilir kaplamalı ürünlerin kalitesinde de tekstür önemli bir kalite kriteri olmakta, fakat tüketiciye göre değişiklik göstermektedir (Ertaş ve Doğruer, 2010).

Çalışmamız gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan elmanın kaplama ürünü olarak kullanılan malzemelerle dayanıklılığının ve canlılar üzerinde etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda *Drosophila* kaplamalı/kaplamasız elma ile beslenme sonrası tekstür analizi yapılmış ve canlının yaşam gelişimi belirlenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Deneyler 2014 yılında Necmettin Erbakan Üniversitesi Gıda Mühendisliği

laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak satılan arjantin cinsi elma, kaplama materyali olarak ise ticari bal mumu ve propolis kullanılmıştır. Yenilebilir kaplamanın hazırlanmasında %95 oranında bal mumu ve %5 oranında propolis hazırlanmış; balmumu etüvde eritilmiş, 45-50 °C %5 propolis ilave edilmiştir. Elma dilimleri, immersiyon yöntemiyle bu çözeltiye yaklaşık 10 saniye daldırılarak kaplanmıştır (Tural ve ark., 2017; Candan ve Bağdatlı, 2018).

Model organizma olarak *D. melanogaster* (Oregon) Necmettin Erbakan Üniversitesi Gastronomi bölümüne ait kültür laboratuvarında yapay diyetle (Rogina ve Helfand, 2000) beslenen bireyler kullanılmıştır (60-70% nem ve $25 \pm 2^\circ\text{C}$). Yenilebilir kaplamalı (KE) ve kaplamasız elmalar (KUE) behere alınarak 50'şer birinci evre larvası aşılacaktır. Kontrol grubunda elma bulunmamakta, sadece böcek bulunmaktadır. Böceklerin deney grupları ile beslenmesini takiben yaşama gelişmeleri takip edilmiş; ayrıca ergin bireylerin tekstür analizi gerçekleştirilmiştir. Yaşama-gelişimin belirlenmesinde larvalar ergin oluncaya kadar günlük aynı saatte gelişimleri takip edilmiş gün olarak değerlendirilmiş, yaşam oranları ise yüzdelik olarak hesaplanmıştır. Bireylerin cinsiyeti diseksiyon mikroskobu altında tayin edilmiştir. Beslenme sonrası elde edilen en az 10'ar birey tekstür cihazı kullanılarak (Texture Analyzer TAXT2İ; stable micro systems) Tekstür Profil Analizi (TPA) yapılmıştır. TPA için 5 mm çapında düz tabanlı (penetration probe) prob kullanılmış; böcekteki sertlik birinci sıkıştırma uygulanan maksimum kuvvet olarak yaklaşık 2 mg yükleme ağırlığı ile 0.1 mm mesafe olarak belirlenmiştir (Güneş ve Sert, 2018). Örneklere ilişkin analiz sonuçlarında uygulamalar arasındaki farklılığın saptanması amacıyla Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi (Düzgüneş ve ark., 1987), homojen ve normal dağılım gösteren grupların ortalamaları arasındaki farklılığın belirlenmesinde (LSD testi) SPSS 17 paket programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi

(ANOVA) ile karşılaştırılmıştır. Deneyler dört tekrerrür halinde gerçekleştirilmiş, ortalamaların önemi 0.05 olasılık seviyesinde tablo ile gösterilmiştir (Güneş, 2013).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Gıda maddelerinin üretildikleri yerde ve kısa süre içerisinde tüketimi genelde mümkün olmamaktadır. Bu nedenle gıda güvenliği ve güvenilirliği, kalite ve beslenme özelliklerinin korunması ve gıdaların öngörülen raf ömrü süresince özelliklerini koruyabilmeleri amacıyla ambalajlanması zorunluluk haline gelmektedir (Gennadios ve ark., 1997; Vermeiren ve ark., 1999; Pérez-Pérez ve ark., 2006). Yenilebilir film ve kaplamaların en önemli görevleri; oksijen, karbondioksit ve lipid geçişlerini kontrol altında tutmak, tat ve aroma maddelerinin kaybını azaltmak, antioksidanları, antimikrobiyel maddeleri, pigmentleri, esmerleşme reaksiyonlarını durduran iyonları ve vitaminleri ürünün içerisinde tutmak ve gıda kalitesi ile raf ömrünü geliştirmektir (Guimarães ve ark., 2018). Yenilebilir kaplama, bir gıda üzerinde sıvı formda daldırılarak veya püskürtülerek oluşturulmuş ince tabaka halindeki materyal olarak tanımlanmaktadır (McHugh, 2000). Beslenmede yenilebilir ürünlerin canlıya zarar vermemesi temel esaslardan olduğu düşünülürse besin; organizma için hayatta kalışı, adaptasyon/varyasyonu etkileyen oldukça kritik bir etmendir (Sarıkaya ve ark., 2006; Güler, 2014). Yeterince besin alamayan yada beslenemeyen larvalar yeterli vücut büyüklüğüne erişemediği için pupa dönemine geçemediği bilinmektedir (De Moed ve ark., 1999). Çalışmada elma ve kültür besini bulunmayan ilk kontrol grubunda böcek beslenemediğinden erginleşme olmamış (larval yaşama oranı 40.00 ± 0.1 ; puplaşma oranı ise 15.00 ± 1.6) ve deney grubundan çıkarılmıştır. Böylece sadece tek kontrol grubu (Kültür besini bulunan ve elma bulunmayan) uygulanmıştır.

Propolis gıda teknolojisinde en çok araştırılan gıda takviyesidir (Atik ve ark., 2017).

Tavuk etleri ve yağlı etlerle yapılan çalışmalarda propolisin tiyobarbitirik asit ve malondialdehit (MDA) miktarını azalttığı belirtilmektedir (Han ve Park, 2002; Topal ve ark., 2013). Propolisin bileşenleri arasında toplandığı bitkiye bağlı olarak farklı oranda flavonoidler (%25) bulunmakta, serbest radikal temizleme özelliklerinden dolayı antioksidan ve lipit peroksidasyonunu (LPO) inhibe etmektedir (Marcucci, 1995; Güler ve ark., 2011; Atik ve Gümü, 2017). Çalışmamızda ise KE ve KUE ile *D. melanogaster* yeterli miktarda beslenmiş, yaklaşık bir gün gelişim süresinin uzadığı bununla beraber yaşama oranının arttığı gözlenmiştir (%70.00± 1.0; Tablo 1., p>0.05). KUE ile beslenen böceklerde KE'ye ve kontrol gurubuna oranla larva, pupa ve erginleşme süreleri daha geç olmuştur. Besleme deneylerinde dişi oranı KUE'de %10, KE'de ise %15'lik artış gözlenirken erkek bireylerin yaklaşık %40'tan 15'e azaldığı görülmektedir. Fakat Tephritidae familyasına ait sineklerin 19 gün boyunca %5 propolis ile beslenmesi erginleşme oranını %20 azalttığı ifade edilmektedir (Mohamed, 2016). Yine başka bir çalışmada propolisin böceklerde (*Trogoderma granarium* Everst 1898) 11 günde toksik etki yaptığı ve en düşük %5 konsantrasyonla larvalarda etkili olduğu bilinmektedir (Kamalakanan ve ark., 2015). Çalışmada meyve sineğinin beslenmesi yaklaşık 10 gün sürmüştür. Böceğin yaşam oranındaki

artışın, propolis ve bal mumunun böcek dokularında serbest radikal kaynaklı oluşabilecek LPO önüne geçerek gösterge olan MDA miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bal mumu *Galleria mellonella* (L.) gibi canlılarda büyüme üzerinde olumlu etkilerinin olması çalışmamıza destek vermektedir (Young, 1961). Larval evrede yaşama oranında ilk anda görülen düşüşün ve gelişme sürelerinde yaşanan uzamanın propolis kaynaklı olduğu, pupa ve ergin dönemde yaşama oranının artmasının ise propolisin toksik etkisinin bal mumu ile bertaraf edildiği düşünülmektedir. Bal, propolis, ve arı sütü ile muamele edilen taze sığır, domuz, tavuk eti ve balık filetolarında oksidatif bozulmanın incelendiği bir çalışmada; arı ürünlerinin antioksidan etki gösterdiği ve oksidatif bozulmayı yavaşlattığı gösterilmiştir (Nagai ve ark., 2006). Bu sayede elma ile böceğin beslendiği, ayrıca elmanın C vitamini yönünden zengin olması sineklerin ömrünü uzatarak (Bahadorani ve ark., 2008) böceğin yaşama-gelişmesi için yeterli besin içeriğine sahip olduğu, verilen kaplama ürününün organizmada yaşama oranını artırarak önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Kesik meyvelerdeki C vitamini, oksidaz enziminin etkisiyle okside olarak parçalanmaktadır (Bilişli, 2015). KUE ile beslenen canlıların gelişim süresinin artması, vitamin yetersizliğinden olması da muhtemel sonuçlar arasındadır.

Tablo 1. Yenilebilir kaplama uygulanmış elmaların *Drosophila melanogaster*' in yaşama-gelişim ve ergin tekstürü üzerine etkisi

Deney düzeneği	3. Larval evre oranı (%) (Ort. ± S.H.) [†]	Larval gelişim süresi (gün) (Ort. ± S.H.) [†]	Pupa oranı (%) (Ort. ± S.H.) [†]	Pupal gelişim süresi (gün) (Ort. ± S.H.) [†]	Erginleşme oranı (%) (Ort. ± S.H.) [†]	Ergin gelişim süresi (gün) (Ort. ± S.H.) [†]	Eşey oranı (%)		Tekstür analizi (mg)	
							Dişi (Ort. ± S.H.) [†]	Erkek (Ort. ± S.H.) [†]	Dişi (Ort. ± S.H.) [†]	Erkek (Ort. ± S.H.) [†]
0,0*	80.00 ± 0.1a	3.50 ± 1.6a	60.10 ± 0.1a	4.55 ± 1.6a	60.00 ± 0.1a	8.00 ± 1.6a	60.00 ± 7.4a	40.00 ± 7.4a	12952.26 ± 8.2a	6625.70 ± 7.8a
KUE [#]	65.00 ± 0.5c	4.75 ± 2.2b	60.00 ± 0.5a	5.80 ± 2.2b	60.00 ± 0.5a	9.80 ± 2.2b	70.00 ± 3.2b	30.00 ± 3.2b	30100.80 ± 4.2c	39145.56 ± 3.3b
KE [†]	71.00 ± 1.0b	4.25 ± 0.7c	70.08 ± 1.0b	5.50 ± 0.7b	70.00 ± 1.0b	9.14 ± 0.7c	84.85 ± 1.8c	15.15 ± 1.8c	9623.32 ± 6.2b	7100.79 ± 2.6a

*Yapay besinli kontrol (elma bulunmayan, fakat böcek kültür besini bulunan), [#]KUE: Kaplama uygulanmayan elmalar ile besleme, [†]KE: Kaplama uygulanan elmalar ile besleme, [†]Aynı sütunda aynı harfi içeren değerler birbirinden farklı değildir, p > 0.05 (LSD Testi)

Eklem bacaklıların dış iskeleti olarak bilinen epidermis ve kutikulanın temel bileşeni olan kitin, böceğin kas gücünü en faydalı şekilde kullanılabilmesine izin vermekte ve dış ortamdan korumaktadır. Aynı zamanda böceğin iç dokuları ve dış ortam arasında su, iyon ve insektisit gibi maddelerin geçişine engel bir bariyer görevi üstlenmektedir (Özparlak, 2003; Andersen, 2010). Çalışmamızda kullanılan kaplamanın, beslenme sırasında kutikulanın yapısında değişiklikler meydana getirdiği gözlenmiştir (Tablo 1). Çünkü beslenme ile kitin sentezi değişerek sertlikte artma yada azalmaya sebep olmaktadır (Apple ve Fristrom, 1991; Hiruma ve ark., 1991; Moussian ve ark., 2005; Güneş ve Sert, 2018). Tekstür analizi ile böcek sertliğinde oluşan değişim ortaya koyulmuştur. En fazla değişiklik KUE ile beslenen böceklerde gözlenmiştir. Ancak kontrol ve KE uygulaması açısından dişi ve erkek bireyler arasında farklılıklar görülmektedir (Tablo 1). Bu oran KUE ile beslenen dişilerde kontrole kıyasla yaklaşık 2.5 kat (30100.80 ± 4.2), erkek bireylerde ise yaklaşık 6.5 kat (39145.56 ± 3.3) artmıştır (Tablo 1, $p>0.05$). Borik asit ile yapılan bir çalışmada, *Drosophila* kabuk sertliğinde farklılık gözlenmemiş olmasına rağmen, çalışmamızdaki bireylere oranla daha az sertlik derecesine sahip oldukları tespit edilmiştir (Güneş ve Sert, 2018). Bu farklılığın nedeninin böceklerin elmanın sert yapısına ve olgunlaşma ile ortaya çıkan fenolik bileşenlere (fenol oksidaz gibi) karşı gösterdiği direnç ile alakalı olabileceği düşünülmektedir. Özellikle toksin ve patojen saldırılarına karşı kitinin koruma görevi olduğu düşünülürse (Tellam, 1996) kaplamasız ürünler ile beslenmenin canlının dış iskeletinde gösterdiği sertliğin nedeni açıklanabilir. Lepidopter gibi böceklerin beslenmesine fenoller gibi allelokimyasallar sindirimi kısıtlayarak yada toksik etki yaparak engel olmaktadır (Keçeci ve ark., 2007). Fenolik bileşikler; meyveleri dilimleme, parçalama ve pulma işleme gibi uygulamalar (Bilişli, 2015) polifenol oksidaz (PPO) ile oksidasyona uğrayıp, enzimatik

esmerleşme reaksiyonlarını meydana getirmektedir (Erbay ve Demir, 2006). PPO oluşumu çeşitli kaplamalar ile yavaşlatılabilmektedir. Çalışmamızda PPO'nun KE'da KUE'a oranla daha az gerçekleştiği gözlenmiştir. Yapılan benzer çalışmalarda, yenilebilir film ve kaplamaların, besinlerin raf ömrünü uzatıcı, nem kaybını ve bozulmayı önleyici etkileri olduğu gözlenmiştir (McHugh ve ark., 2000; Alves ve ark., 2017).

SONUÇ

Yenilebilir kaplamalar farklı ürünlerde raf ömrünün uzatılması açısından ürüne bağlı olarak ticari amaçlarla kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde kullanılan propolisin tek başına kullanıldığında böcek ilacı olarak kullanılabilirliği ifade edilmektedir. Çünkü kaplama ürününün hem insan/hayvan beslenmesine hem de çevreye ve diğer organizmalara zarar vermeyecek şekilde doğa dostu olması kullanılabilirlik açısından önemlidir. Çalışmamızda elmanın propolis ve bal mumu ile karıştırılarak kaplanmasının model organizmayı yaşama gelişim açısından istatistiksel olarak etkilemediği belirlenmiş, tekstür profilinde ise kaplamasızların böcek dış dokusunu daha fazla sertleştirdiği görülmüştür. Bu doğrultuda %5 propolis ve %95 bal mumunun gıda sanayisinde elma gibi çok kullanılan bir ürüne uygulanmasının raf ömrü süresince doğada bulunan böceklerle de zarar vermeyeceği düşünülmektedir. Fakat yenilebilir kaplamalar hakkında sadece insan ve hayvan beslenmesi açısından değil, çevre ve diğer canlılar açısından da uygun kullanım için ayrıntılı araştırmalar yapılması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alves MM, Gonçalves MP, Rocha CMR, 2017. Effect of Ferulic Acid on The Performance of Soy Protein Isolate-based Edible Coatings Applied to Fresh-cut Apples. *LWT-Food Science and Technology*, 80: 409-415.
- Andersen SO, 2010. Insect Cuticular Sclerotization: A Review. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 40: 166-178.

- Apple RT, Fristrom JW, 1991. 20-Hydroxyecdysone is Required for, and Negatively Regulates, Transcription of *Drosophila* Pupal Cuticle Protein Genes. *Developmental Biology*, 146: 569-582.
- Atik A, Gümüş T, 2017. Propolisin Gıda Endüstrisinde Kullanım Olanakları. *Akademik Gıda*, 15 (1): 60-65.
- Bahadorani S, Bahadorani P, Phillips JP, Hilliker AJ, 2008. The Effects of Vitamin Supplementation on *Drosophila* Life Span Under Normoxia and Under Oxidative Stress. *The Journals of Gerontology Series A: Biological Sciences and Medical Sciences*, 63 (1): 35-42.
- Bakan A, 2009. Balın gizemi. *Bilim ve Teknik Dergisi-Yıldız Takımı*, 10: 8-11.
- Bilişli A, 2015. Gıda Kimyası. *Sidas Yayınları*, No: 005, s.188, İzmir-Türkiye.
- Buchon N, Osman D, David FP, Fang HY, Boquete JP, Deplancke B, Lemaitre B, 2013. Morphological and Molecular Characterization of Adult Midgut Compartmentalization in *Drosophila*. *Cell Reports*, 3 (5): 1725-1738.
- Bulut MO, Elibüyük U, 2017. Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Journal of Science and Technology*, 10 (2): 213-219.
- Candan T, Bağdatlı A, 2018. Gıda Ürünlerinde Yenilebilir Film ve Kaplama Uygulamaları. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 5 (2): 645-655.
- Casali A, Battle E, 2009. Intestinal Stem Cells In Mammals and *Drosophila*. *Cell stem cell*, 4 (2): 124-127.
- Cennet O, Karaçayır HF, 2009. Türkiye’de Elma Üretimi Tüketimi Pazar Yapısı ve Dış Ticareti. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1: 41-49.
- Dahmann C, 2008. *Drosophila* Methods And Protocols. Humana Press, pp. 1-432, Springer New York.
- Moed De GH, Kruitwagen CLJJ, Jong GDe, Scharloo W, 1999. Critical Weight For The Induction Of Pupariation in *Drosophila melanogaster*: Genetic and Environmental Variation. *Journal of Evolutionary Biology*, 12 (5): 852-858.
- Delikanlı B, Özcan T, 2014. Probiyotik İçeren Yenilebilir Filmler ve Kaplamalar. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28 (2):59-70.
- Demir E, 2016. Nanomateryallerin Toksikite ve Genotoksikite Çalışmalarında Bir İn vivo Model Organizma Olarak *Drosophila melanogaster* (Meyve Sineği)’in Kullanılması. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 9 (1): 01-11.
- Düzgüneş O, Kesici T, Kavuncu O, Gürbüz F, 1987. Araştırma ve Deneme Metotları. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, s. 381, Ankara-Türkiye.
- Erbay B, Demir N, 2006. Taze Kesilmiş Meyve ve Sebzelelerde Esmerleşmenin Engellenmesi. *Türkiye 9. Gıda kongresi*, 24-26 Mayıs 2006, Bolu.
- Ertaş N, Doğruer Y, 2010. Besinlerde Tekstür. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 7 (1): 35-42.
- Geçer A, Kavak D, Salgın U, Yıldız N, Erol M, Çalıklı A, 2004. Kitin/Kitosan Lifler Üzerine Kalsiyum Fosfat Birikiminin İncelenmesi. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2- 5 Eylül, Eskişehir.
- Genç F, Dodoğlu A, 2002. Arıcılığın Temel Esasları (Ders Notu), Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, s.166, Erzurum-Türkiye.
- Gennadios A, Hanna MA, Kurth LB, 1997. Application of Edible Coatings on Meats Poultry and Seafoods: A Review. *LWT-Food Science and Technology*, 30 (4): 337-350.
- Guimarães A, Abrunhosa L, Miguel LM, Cerqueira PA, 2018. Edible Films and Coatings as Carriers of Living Microorganisms: A New Strategy Towards Biopreservation and Healthier Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17 (3): 594-614.
- Güler P, Çelemlı GÖ, Sonkun K, 2011. *Agaricus Bitorquis* (quel) Saccardo’ın Misel Gelişimi ve Yetiştirilmesine Propolisin Etkileri. *Ecological Life Sciences*, 6 (1): 1-13.
- Güler P, 2014. *Drosophila melanogaster*’de Larval ve Ergin Dönem Besin Kısıtlamasının Ömür Uzunluğu Üzerine Etkisinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Güneş E, 2013. Borik Asitin *Drosophila melanogaster*’in Meigen (Diptera: Drosophilidae) Bazı Biyolojik Özellikleri ve Antioksidan Enzim Aktiviteleri Üzerine Etkisi. *Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji ABD, Doktora Tezi* (Basılmış).
- Güneş E, Sert D, 2018. Borik Asit’in Farklı Gelişim Evrelerindeki *Drosophila melanogaster*’in Dış İskeleti Üzerine Etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 21 (2): 126-130.
- Han SK, Park HK, 2002. Accumulation of Thiobarbituric Acid-Reactive Substances in Cured Pork Sausage Treated With Propolis Extracts. *Journal of The Science of Food And Agriculture*, 82 (13): 1487-1489.
- Hiruma K, Hardie J, Riddiford LM, 1991. Hormonal Regulation of Epidermal Metamorphosis In Vitro: Control of Expression of a Larval Specific Cuticle Gene. *Developmental Biology*, 144: 369-378.

- Kamalakkan S, Murugan K, Chandramohan B, 2015. Insect Growth Regulatory Activity of *Acalypha Aalnifolia* (Euphorbiaceae) And *Vitex negundo* (Verbenaceae) Leaf Extracts Against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *International Journal of Mosquito Research*, 2 (1):47-52.
- Keçeci M, Baysal Ö, Soysal M, Tekşam İ, 2007. Bitkilerde Böceklere Dayanıklılık Mekanizmaları. *Derim*, 24 (1): 19-31.
- Kumova U, 2002. Önemli Bir Arı Ürünü: Propolis. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 2.
- Marcucci MC, 1995. Propolis: Chemical Composition, Biological Properties And Therapeutic Activity. *Apidologie*, 26 (2): 83-99.
- McHugh TH, 2000. Protein-Lipid Interactions In Edible Films And Coatings. *Food/Nahrung*, 44 (3): 148-15.
- Mohamed AGH, 2016. Effect of Propolis Extracts on Fruit Fly *Ceratitis cosyra* (Everts)(Diptera), Alzheim Alazhari University, PhD Thesis (Printed).
- Moussian B, Schwarz H, Bartoszewski S, Nüsslein Volhard C, 2005. Involvement of Chitin in Exoskeleton Morphogenesisin *Drosophila melanogaster*. *Journal of Morphology*, 264 (1): 117- 130.
- Nagai T, Inoue R, Kanamori N, Nobutaka S, Nagashima T, 2006. Characterization of Honey From Different Floral Sources, Its Functional Properties And Effects of Honey Species on Storage of Meat. *Food chemistry*, 97 (2): 256-262.
- Özbek EN, 2010. Serbest Dişeti Grefti Verici Bölge İyileşmesi Üzerine Kitosan Filmin Etkinliğinin Değerlendirilmesi. Başkent Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Özparlak H, 2003. Böceklerde Kütikülanın Yapısı Deri Değiştirme Ve Diflubenzuron'un (DFB) Etkileri. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 1 (21): 7-20.
- Perez-Perez C, Regalado-González C, Rodríguez-Rodríguez C, Barbosa-Rodríguez J, Villaseñor-Ortega F, 2006. Incorporation of Antimicrobial Agents in Food Packaging Films And Coatings. *Advances in Agricultural And Food Biotechnology*, 37: 661 2.
- Rogina B, Reenan RA, Nilsen SP, Helfand SL, 2000. Extended Life-Span Conferred by Cotransporter Gene Mutationsin *Drosophila*. *Biogerontology Science*, 290: 2137-2140.
- Sarıkaya R, Çakır Ş, Solak K, 2006. Gıdalardaki Koruyucu Maddelerin *Drosophila melanogaster*'de (Mwhxflr) Ömür Uzunluğuna Etkisi. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 173-184.
- Tellam RL, 1996. The Peritrophic Matrix, *Biology of the Insect Midgut*. pp. 86-114, Springer, Dordrecht.
- Topal E, Yücel B, Köseoğlu M, 2013. Propolisin Hayvancılık Tarım ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Hasad Hayvancılık Dergisi*, 29 (341): 58-65.
- Tural S, Sarıcaoğlu FT, Turhan S, 2017. Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri Uygulama Yöntemleri Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. *Akademik Gıda*, 15 (1): 84-94.
- Vermeiren L, Devlieghere F, Beest van M, Kruijf N, Debevere J, 1999. Developments in The Active Packaging of Foods. *Trends in Food Science Technology*, 10 (3): 77-86.
- Young RG, 1961. The Effects of Dietary Beeswax And Wax Components on The Larvae of The Greater Wax Moth *Galleria mellonella* (L.). *Annals of The Entomological Society of America*, 54 (5): 657-659.

Purification of Glutathione Reductase from Human Erythrocytes: Inhibition Profile of Some Anti-Epileptic Drugs

Yeliz DEMİR^{1*}

ABSTRACT: Glutathione reductase (GR) is found in the NADPH-dependent oxidoreductase family. GR has various important functions in the cell, such as protein and DNA biosynthesis, the detoxification of reactive oxygen species and free radicals. The purpose of this research was to perform the *in vitro* inhibition effects of anti-epileptic drugs (phenytoin, gabapentin, and primidone) on GR enzyme. In the current study, the GR enzyme was purified from human erythrocytes with a specific activity of 20.08 EU/mg protein and 2135.97-purification fold. To determine the inhibition effects of anti-epileptic drugs on GR enzyme, Lineweaver-Burk graphs were drawn for each inhibitor. K_i values and inhibition types were determined from these plotted graphs. The K_i values of drugs were found in ranging from 0.15 ± 0.03 - 5.74 ± 1.14 mM. Phenytoin was shown the most effective inhibitor feature with a competitive inhibition type.

Keywords: anti-epileptic drugs, enzyme inhibition, enzyme purification, glutathione reductase

Glutasyon Redüktaz Enziminin İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılması: Bazı Anti-epileptik ilaçların İnhibisyon Profili

ÖZET: Glutasyon redüktaz (GR), NADPH'ye bağlı oksidoredüktaz ailesinde bulunur. GR hücrede protein ve DNA biyosentezi, reaktif oksijen türlerinin ve serbest radikallerin detoksifikasyonu gibi çeşitli önemli fonksiyonlara sahiptir. Bu çalışmanın amacı, GR enzimi üzerine antiepileptik ilaçların (fenintoin, gabapentin ve pirimidon) *in vitro* etkilerini belirlemektir. Bu çalışmada, GR enzimi insan eritrositlerinden 20.08 EU/mg protein spesifik aktivite ve 2135.97 kat saflaştırıldı. Anti-epileptik ilaçların GR enzimi üzerindeki inhibisyon etkisini belirlemek için Lineweaver-Burk grafikleri çizildi; K_i sabiti ve inhibisyon tipleri bu çizilen grafiklerden hesaplandı. K_i değerleri 0.15 ± 0.03 - 5.74 ± 1.14 mM aralığında bulundu. Fenintoin en etkili inhibitör özelliğini yarışmalı inhibisyon tipi ile göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Anti-epileptik ilaçlar, enzim inhibisyonu, enzim saflaştırılması, glutasyon redüktaz

¹ Yeliz DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-3216-1098), Department of Pharmacy Services, Nihat Delibalta Göle Vocational High School, Ardahan University, Ardahan, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yeliz DEMİR, E- mail: yelizdemir2116@gmail.com

INTRODUCTION

Free radicals are carried many electrons at molecular orbitals. Free radicals such as alkoxy, hydroxyl, superoxide, peroxy, nitrogen dioxide, and nitric oxide are derived from oxygen (Ozaslan et al., 2017). These compounds are formed in organisms by the external effects or via metabolic ways and bind irreversibly to DNA and proteins (Ozaslan et al., 2018). They also cause degradation of structural coenzymes, nucleotide, and DNA in tissues and cells (Ceylan et al., 2019; Demir and Köksal, 2019). Also, they can bind covalently to enzymes, proteins, and lipids; break down cell membranes; damage transport systems; change enzyme activities; and cause metabolic diseases (Demir et al., 2017a; 2018a).

Epilepsy is a serious, chronic, and prevalent neurologic disease. Epilepsy treatment requires antiepileptic drugs (Beydemir and Demir 2016). Phenytoin is employed as an anti-arrhythmic and anti-convulsant drug. It is effective for the prevalent forms of epileptic seizures (Farber et al. 2002). Primidone is an anticonvulsant drug. It is

used generally in the treatment of psychiatric problem and bipolar disorder (Yamatogi et al., 2004). Gabapentin is a useful to prevent repeated migraine headaches, neuropathic pain, treatment of neuropathic pain in diabetic neuropathy, and nystagmus (Heli et al., 2012).

It is well known that enzymes are crucial bio-catalyzers in the metabolism. Therefore, all substances taken in the body may interact with various enzymes. Especially some enzymes are called drug-target and chemical target (Caglayan et al., 2018; Parham et al., 2018a). Glutathione reductase (GR) is found in the NADPH-dependent oxidoreductase family. The enzyme catalyzes the reduction of glutathione disulfide to the sulfhydryl form glutathione. GR has various important functions of the cell, such as protein and DNA biosynthesis, the detoxification of reactive oxygen species and free radicals (Budak et al., 2014).

In the present study, it was evaluated the impacts of antiepileptic drugs such as phenytoin, gabapentin, and primidone (Figure 1) on human GR enzyme activity.

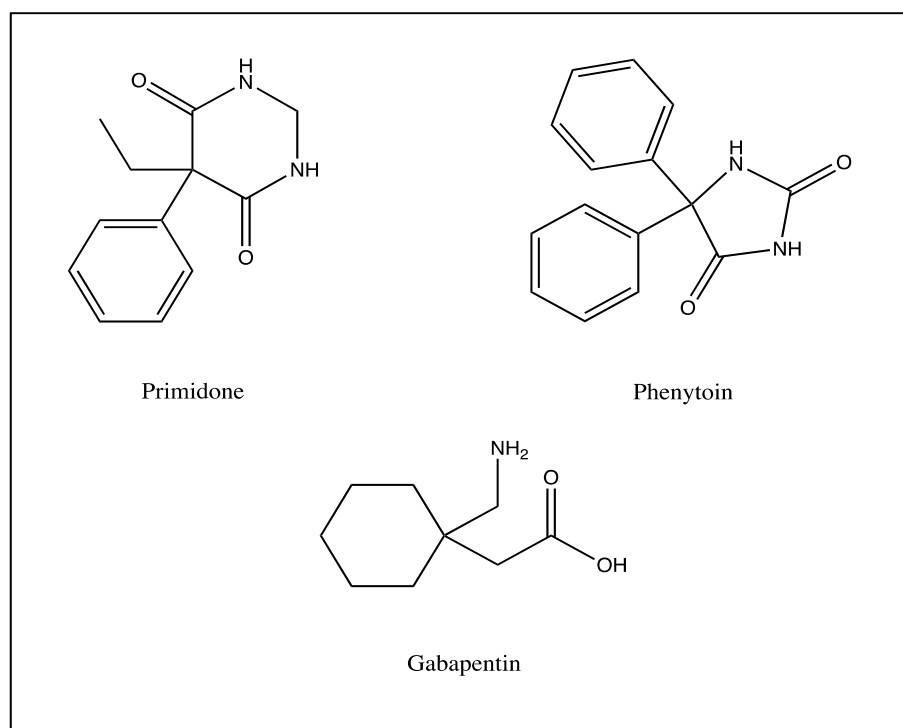


Figure 1. The molecular structure of anti-epileptic drugs used in this study.

MATERIAL AND METHOD

Chemicals

All chemicals were obtained from Sigma Chemical Co. Standard protein markers for electrophoresis were obtained from Thermo Fisher Scientific Company.

Human Erythrocytes Hemolysate Preparation

Fresh blood samples taken into the tubes including EDTA were centrifugated at 1500 xg for 15 min. Thus, three phases were obtained as leukocyte, plasma, and erythrocytes. Plasma and leukocyte phases were removed. The erythrocytes were taken, and they were washed with 0.9% NaCl solution three times. Subsequently, pure erythrocytes were shaken by adding 5x ice water throughout 30 minutes. To remove the impurities, the hemolysate was centrifuged at 15.000 xg for 30 min, and the supernatant was used for the purification process and activity of the enzyme (Aslan et al., 2018; Turkan et al., 2019).

Activity assay

GR activity was performed by the method of Carlberg and Mannervik (1985).

Purification of GR

Human erythrocytes hemolysate applied to 2'5'-ADP Sepharose-4B affinity column equilibrated with 0.1 M K-phosphate buffer + 0.1 M K-acetate (pH 6.0). The column was washed with 30 ml of 0.1 M K-phosphate buffer + 0.1 M K-acetate (pH 6.0), and 30 ml of 0.1 M K-phosphate buffer+ 0.1 M K-acetate (pH 7.8). Additional washing was carried out 50 mM K-phosphate buffer including 1 mM EDTA, pH 7.0. Elutions were collected in 1 mL aliquots, and enzyme activity was performed at 340 nm (Şentürk et al., 2008).

Protein quantity assay

Quantitative amounts of GR enzyme were determined according to the Bradford (1976) procedure at 595 nm, spectrophotometrically.

SDS-polyacrylamide gel electrophoresis

According to Laemmli's procedure (1970), the presence and purity of GR were observed by the SDS-PAGE technique. The method was performed according to our previous studies (Demir and Beydemir 2015; Demir et al., 2017b; 2018b).

In vitro inhibition studies

The inhibition effects of epilepsy drugs were investigated at least five different inhibitor concentrations on GR enzyme. The K_i values and inhibition types were found by Lineweaver and Burk's curves (1934).

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidative stress occurs overproduction of free radicals and oxidants cause the homeostasis in the body and afterward leading to serious imbalance. It arises from different sources of lifestyle or disease state such as chronic hyperglycemia or episodes of ketosis, excessive nutrient intake, and sleep restriction (Türkeş et al., 2019). The imbalance between antioxidants and oxidants impair the lipids, DNA, and proteins which in turn bring about cell death and physiological dysfunction of the cells. Oxidative stress is thought as the most important contributor in the cardiovascular disease, a neurodegenerative disease like Alzheimer and epilepsy (Isık et al., 2015; Demir et al., 2016; Taslimi et al., 2018b).

Enzymatic defense is supplied by a number of enzyme systems such as DNA repair enzymes glutathione reductase, glutathione S-transferase, aldo-ketoreductase, catalase, glutathione peroxidase, and superoxide dismutase (Alım et al., 2019). In the presence of NADPH, GR catalyzes the reduction of oxidized glutathione. Reduced glutathione is used in the protection of the thiol groups of intracellular proteins, detoxification of xenobiotics, counteraction of oxidative events, and scavenging of H_2O_2 and other organic peroxides (Erat et al., 2005).

Metabolic processes in living organisms are closely related to the catalytic activity of enzymes. Changes in enzyme activity can cause various diseases. Thus, compounds which inhibit enzyme activity must be beneficial therapeutic agents (Kırıcı et al., 2016). Hence, it was focused on the *in vitro* inhibition role of some epilepsy drugs (phenytoin, gabapentin, and primidone) on GR enzyme activity in the present study. For this purpose, GR was purified from human erythrocytes using the simple chromatic method. The GR enzyme was purified with a specific activity of 20.08 EU/mg protein and 2135.97-

purification fold. (Table 1). SDS-PAGE is generally used determination of molecular weight of enzyme. After purification by affinity chromatography, the enzyme eluate was electrophoretically analyzed by SDS PAGE. According to PAGE results, the molecular weight of GR from human erythrocytes was near approximately 51 kDa (Figure 2).

IC₅₀ values of phenytoin, gabapentin, and primidone were found 1.72, 2.06 and 3.09 mM respectively (Figure 3).

Table 1. Summary of the GR purification procedure from human erythrocytes

Purification Steps	Total volume (mL)	Total protein (mg)	Total activity (EU)	Specific activity (EU/mg)	Purification fold	Yield (%)
Hemolysate	20	605.00	5.70	9.4x10 ⁻³	1	100
2'-5' ADP- Sepharose 4B Affinity Chromatography	4	0.128	2.57	20.08	2135.97	45.09

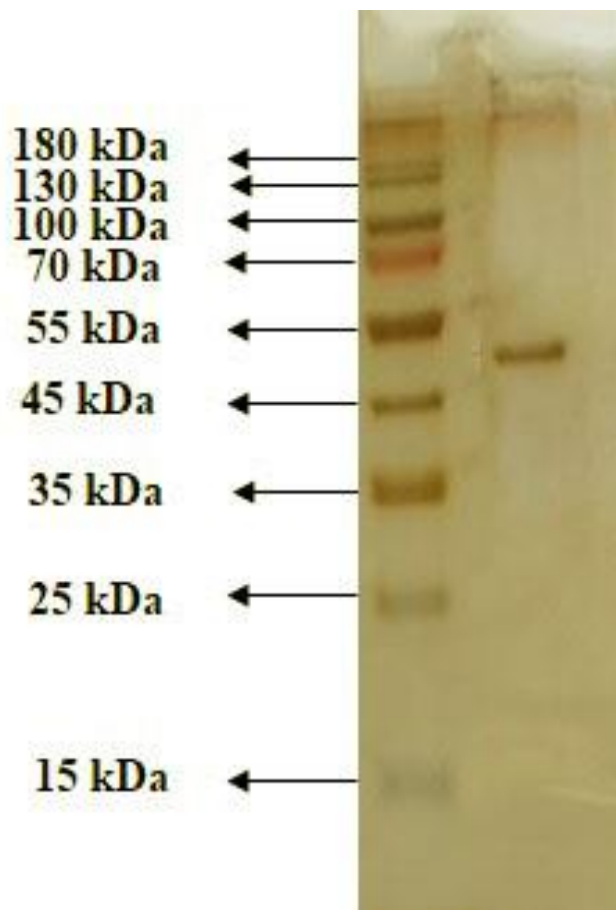


Figure 2. Sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis for GR enzyme

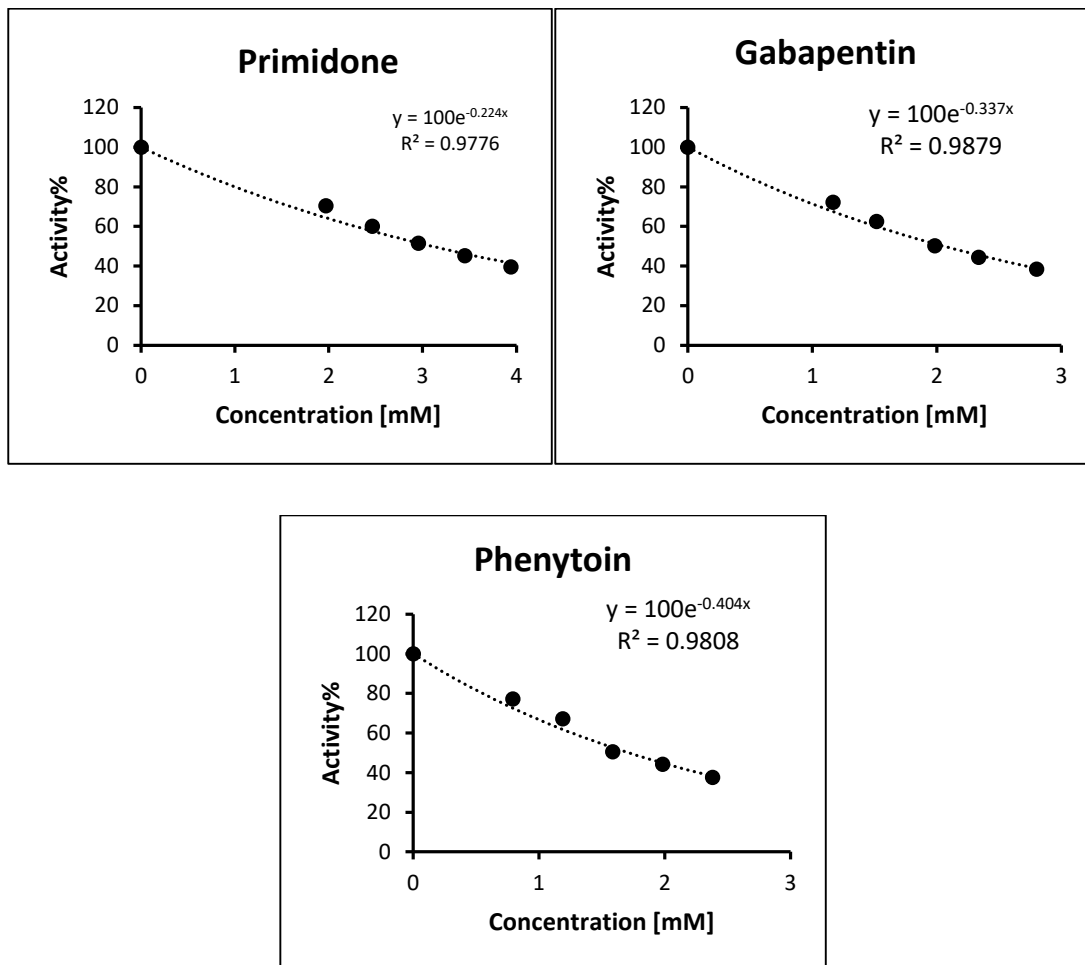


Figure 3. The half maximal inhibitory concentration values (IC_{50}) of drugs for GR

This study showed that K_i values order of compounds showing inhibitory potency was phenytoin (0.15 ± 0.03 mM) > gabapentin (0.19 ± 0.05 mM) > primidone (5.74 ± 1.14 mM)

against purified GR. It is reported that these drugs, which show potential inhibitor properties for GR, reduced the enzyme activity at low concentrations (Table 2).

Table 2. IC_{50} , K_i values and inhibition types of epilepsy drugs on GR

Epilepsy Drugs	IC_{50} (mM)	K_i (mM)	Inhibition type
Phenytoin	1.72	0.15 ± 0.03	Competitive
Gabapentin	2.06	0.19 ± 0.05	Competitive
Primidone	3.09	5.74 ± 1.14	Noncompetitive

According to our results, phenytoin showed a stronger inhibitory effect against GR while primidone showed the lowest inhibitory effect. It was found that phenytoin and gabapentin showed

competitive inhibition effect, primidone showed non-competitive inhibition. It may have an interaction with the amino acids of the active site (Figure 4).

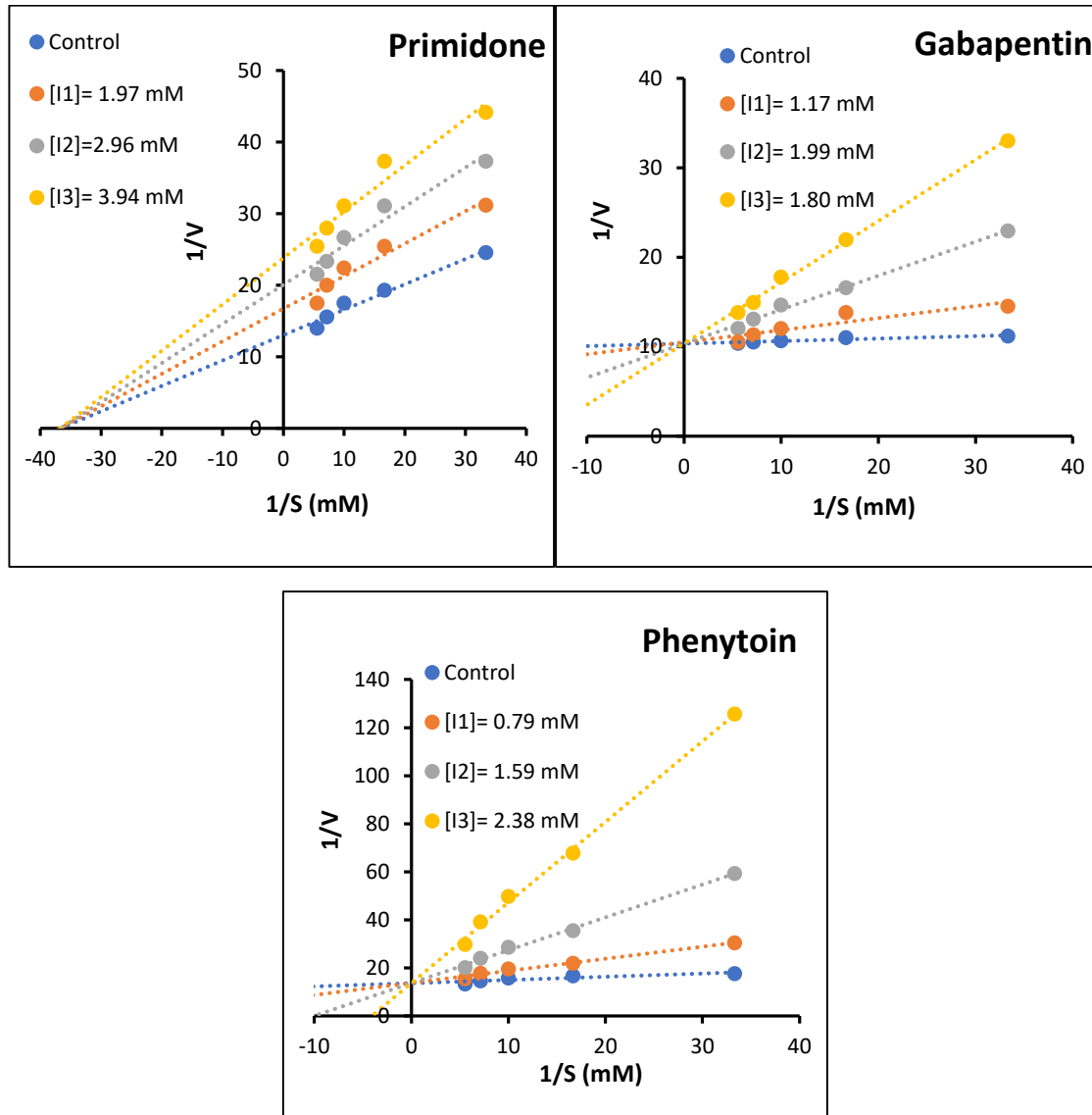


Figure 4. Determination of Lineweaver-Burk graphs for drugs on GR

Some reports are found on GR inhibition by drugs, and various chemicals. For instance, Şentürk *et al.*, (2008) investigated the inhibition of some antibiotics on purified human erythrocyte GR. They found that sulfanylacetamide, rifamycin imipenem, ceftazidime, ceftriaxone, chloramphenicol, vancomycin, ornidazole, and cefuroxime showed inhibitory effects, but lincomycin, amikacin clindamycin, and amoxicillin showed activatory effects on the enzyme. According to this study, imipenem was showed the best inhibition effect. In another study, the inhibition of methotrexate, dacarbazine, pantoprazole sodium, 5-fluorouracil thiocolchicoside, and olanzapine was found on GR. The enzyme is mostly inhibited by

dacarbazine (Akkemik *et al.*, 2011). Researchers studied that the impacts of Schiff base derivatives on baker's yeast GR. These compounds were displayed as effective inhibition profiles (Balaydın *et al.*, 2018).

CONCLUSION

In conclusion that GR enzyme was purified from human erythrocytes. After then, *in vitro* inhibition studies of anti-epileptic drugs were performed on this enzyme activity. It can be considered that epilepsy drugs may be effective on GR. The findings from this study make several contributions to the literature. However, further biological studies such as gene expression and *in vivo* experiment should be done for these drugs.

REFERENCES

- Akkemik E, Şentürk M, Özgeriş FB, Taşer, P, Çiftçi M, 2011. In vitro effects of some drugs on human erythrocyte glutathione reductase. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 41(2): 235-241.
- Alım Z, Kılıç D, Demir Y, 2018. Some indazoles reduced the activity of human serum paraoxonase 1, an antioxidant enzyme: in vitro inhibition and molecular modeling studies. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 125(5):387-395
- Aslan HE, Demir Y, Ozaslan MS, Türkan F, Beydemir S, Kufreviöglü OI, 2018. The behavior of some chalcones on acetylcholinesterase and carbonic anhydrase activity. *Drug and Chemical Toxicology*, 42(6):634-640.
- Balaydın HT, Özil M, Şentürk M, 2018. Synthesis and glutathione reductase inhibitory properties of 5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one's aryl Schiff base derivatives. *Archiv der Pharmazie*, e1800086.
- Beydemir S, Demir Y, 2017. Antiepileptic drugs: impacts on human serum paraoxonase-1. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 31(6): e21889.
- Bradford MM, 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72: 248–254.
- Budak H, Kocpınar EF, Gonul N, Ceylan H, Erol HS, Erdogan O, 2014. Stimulation of gene expression and activity of antioxidant-related enzyme in Sprague Dawley rat kidney induced by long-term iron toxicity. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part C*, 166: 44–50.
- Çaglayan C, Demir Y, Küçükler S, Taslimi P, Kandemir FM, Gulcin, I, 2018. 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*, 43(2): e12720.
- Carlberg I, Mannervik B, 1985. *Methods Enzymol* Academic Press, Orlando FL.
- Ceylan H, Demir Y, Beydemir, Ş, 2019. Inhibitory effects of usnic and carnosic acid on some metabolic enzymes: an in vitro study. *Protein Peptide Letters*, 26(5):364-370.
- Demir Y, Beydemir S, 2015. Purification, refolding, and characterization of recombinant human paraoxonase-1. *Turkish Journal of Chemistry*, 39: 764–776.
- Demir Y, Dikbaş N, Beydemir Ş, 2018b. Purification and Biochemical Characterization of Phytase Enzyme from *Lactobacillus coryniformis* (MH121153) *Molecular Biotechnology*, 60(11): 783-790.
- Demir Y, Isık M, Gulcin I, Beydemir S, 2017a. Phenolic compounds inhibit the aldose reductase enzyme from the sheep kidney. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 31(9): e21935.
- Demir Y, Kotan M, Dikbaş N, Beydemir Ş, 2017b. Phytase from *Weissella halotolerans*: Purification, partial characterization and the effect of some metals. *International Journal of Food Properties*, 20(2): 2127-2137.
- Demir Y, Köksal, Z, 2019. The inhibition Effects of Some Sulfonamides on Human Serum Paraoxonase-1 (hPON1), *Pharmacological Reports*, 71(3):545-549.
- Demir Y, Oruç E, Topal A, 2016. Carbonic Anhydrase Activity Responses and Histopathological Changes in Gill and Liver Tissues after Acute Exposure to Chromium in Brown Trout Juveniles. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 44 (4): 515–523.
- Demir Y, Taslimi P, Ozaslan MS, Oztaskin N, Çetinkaya Y, Gulçin İ, Beydemir Ş, Goksu S, 2018a. Antidiabetic potential: In vitro inhibition effects of bromophenol and diarylmethanones derivatives on metabolic enzymes. *Archiv der Pharmazie*, 351(12):e1800263.
- Erat M, Sakiroglu H, Ciftci M, 2005. Effects of some antibiotics on glutathione reductase activities from human erythrocytes in vitro and from rat erythrocytes in vivo. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 20: 69-74.

- Farber NB, Jiang XP, Heinkel C, Nemmers B, 2002. Antiepileptic drugs and agents that inhibit voltage-gated sodium channels prevent NMDA antagonist neurotoxicity. *Molecular Psychiatry*, 7(7): 726-33.
- Heli H, Faramarzi F, Sattarahmady N, 2012. Oxidation and determination of Gabapentin on nanotubes of nickel oxide-modified carbon paste electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(1): 45-52.
- Işık M, Demir Y, Kırıcı M, Demir R, Şimşek F, Beydemir Ş, 2015. Changes in the anti-oxidant system in adult epilepsy patients receiving anti-epileptic drugs. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 121: 97-102.
- Kırıcı M, Kırıcı M, Demir Y, Beydemir Ş, Atamanalp M, 2016. The Effect of Al^{3+} and Hg^{2+} on Glucose 6-Phosphate Dehydrogenase from *Capoeta umbra* kidney. *Applied Ecology and Environmental Research*, 14(2): 253-264.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680-685.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56: 658-666.
- Ozaslan MS, Demir Y, Aslan HE, Beydemir S, Kufreviöglu OI, 2018. Evaluation of chalcones as inhibitors of glutathione S-transferase. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32(5), e22047.
- Ozaslan MS, Demir Y, Kufreviöglu OI, Ciftci M, 2017. Some metals inhibit the Glutathione S-transferase from Van Lake fish gills. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 31(11): e21967.
- Senturk M, Kufreviöglu OI, Ciftci M, 2008. Effects of some antibiotics on human erythrocyte glutathione reductase: an in vitro study. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23(1): 144-148.
- Taslimi P, Aslan HE, Demir Y, Oztaskin N, Maraş A, Gulçin İ, Beydemir S, Goksu S, 2018b. Diarylmethanon, bromophenol and diarylmethane compounds: Discovery of potent aldose reductase, α -amylase and α -glycosidase inhibitors as new therapeutic approach in diabetes and functional hyperglycemia. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119: 857-863.
- Taslimi P, Kandemir FM, Demir Y, Ileritürk M, Temel Y, Caglayan C, Gulcin, I, 2018a. The Antidiabetic and Anticholinergic Effects of Chrysin on Cyclophosphamide-Induced Multiple Organs Toxicity in Rats: Pharmacological Evaluation of Some Metabolic Enzymes Activities. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 33(6):e22313.
- Türkan F, Huyut Z, Demir Y, Ertaş F, Beydemir Ş, 2018. The effects of some cephalosporins on acetylcholinesterase and glutathione S-transferase: an in vivo and in vitro study. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 125(3):235-243.
- Türkeş C, Demir Y, Beydemir S, 2019. Anti-diabetic Properties of Calcium Channel Blockers: Inhibition Effects on Aldose Reductase Enzyme activity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 189(1):318-329.
- Yamatogi Y, 2004. Principles of antiepileptic drug treatment of epilepsy. *Psychiatry and Clinical Neurosciences*, 58(3): 3-6.

Evaluation of Antioxidant Properties, Trace Element and Mineral Composition of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)

Hatice KIZILTAŞ¹, Suat EKİN², Damla YILDIZ², Süleyman Mesut PINAR²

ABSTRACT: In this study, antioxidant properties, trace element and mineral composition of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae) grown in the East Anatolia Region of Turkey was determined. The concentrations of trace element and mineral were determined by using inductive paired plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES). It has founded that the quantities of important trace elements Mn, Cu, Co and Se were high and also the quantity of the Mg mineral was quite high. *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski plant's element quantities were determined to be Sr > Mg > V > Mn > Li > Ti > Cu > Se > Cr > Pb > Co > As > Be > Zn > Cd respectively. Total antioxidant activity, total phenolic and flavonoid contents were 12.44 ± 0.20 mM ascorbic acid g⁻¹, 4.97 ± 0.48 mg gallic acid g⁻¹ and 4.51 ± 0.29 mg quercetin g⁻¹ respectively in methanol extracts of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski plant. The presence of high levels of some trace elements, antioxidant activity, total phenolic and flavonoid contents in the methanol extract may have important to the showed antioxidant properties.

Key words: *Dactylorhiza umbrosa*, antioxidant, trace element

Dactylorhiza umbrosa (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)'nin Antioksidan Özellikleri, İz Element ve Mineral Kompozisyonunun Değerlendirilmesi

ÖZET: Bu çalışmada, Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'nde yetişen *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)'nin antioksidan özellikleri, iz elementleri ve mineral bileşimleri belirlenmiştir. İz element ve mineral konsantrasyonları, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak belirlenmiştir. Önemli eser elementler olan Mn, Cu, Co ve Se miktarlarının yüksek olduğu ve Mg mineralinin miktarının da oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski bitkisinin element miktarlarının sırasıyla Sr > Mg > V > Mn > Li > Ti > Cu > Se > Cr > Pb > Co > As > Be > Zn > Cd olarak sıralandığı belirlenmiştir. *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski'nin metanol ekstraktındaki toplam antioksidan aktivite, toplam fenolik ve flavonoid içerikleri sırasıyla 12.44 ± 0.20 mM askorbik asit g⁻¹, 4.97 ± 0.48 mg gallik asit g⁻¹ ve 4.51 ± 0.29 mg quercetin g⁻¹ olarak belirlendi. Metanol ekstraktında bazı eser elementlerin yüksek seviyelerinin bulunması ve antioksidan aktivite, toplam fenolik ve flavonoid içeriklerinin varlığı, gösterilen antioksidan özellikler açısından önemli olabilir.

Anahtar kelimeler: *Dactylorhiza umbrosa*, antioksidan, iz element

¹ Hatice Kızıldaş (Orcid ID: 0000-0002-0833-3358), Bitlis Eren University, Hizan vocational school, Bitlis, Turkey.

² Suat Ekin (Orcid ID: 0000-0002-6502-5028), Damla Yıldız (Orcid ID: 0000-0002-9489-3860), Süleyman Mesut Pınar (Orcid ID: 0000-0002-1774-7704), Yüzüncü Yıl University. Faculty of Science, Department of Chemistry. Van, Turkey.

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hatice Kızıldaş; e-mail: haticeakmans@hotmail.com

This study was presented as a poster at 3rd. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017) held on 26-29 August 2017 in Bodrum

Geliş tarihi / Received: 26.02.2019
Kabul tarihi / Accepted: 15.06.2019

INTRODUCTION

Throughout history, plants have been used to heal people and protect them from disease. In recent years their use has increased (Esetlili et al., 2014). The medicinal plants have positive effects on human health as they are rich in trace elements and minerals (Agay et al., 2005; Esetlili et al., 2014). They are important nutritional resources for minerals (Özcan, 2004). Mn, Cu, Fe, Zn, Se, Ca, Mg, N, P, K, Na, B and Mo are significant for plants and are vital for growth and development of all living bodies. However, Co, Cr, Ni, Pb and Cd are toxic heavy metals and they could be harmful to health according to international references (Agay et al., 2005; Esetlili et al., 2014). Medical and aromatic plants may be dangerous for health due to the high content of heavy metals they contain. As a result, the analysis of the measurement of heavy metal biomass due to environmental pollution in medical and aromatic plants has increased in recent years (Esetlili et al., 2014).

There are about 75 species of *Dactylorhiza* (Orchidaceae) in the World that are mainly distributed in the Northern Hemisphere. Species of this genus occupy a wide range of open habitats, from dune valleys to alpine meadows and including swamps and peat bogs (Shapoo, et al., 1904). 204 orchid species belonging to 23 genres are grown in our country (Sandal, 2009). 40-50 million orchid plants are collected annually in Turkey, according to estimates. Collecting this excessive amount leads to a reduction of the wild resources of the plant (Ghorbani et al., 2014).

Orchid species have been used for many years for diarrhea, dysentery, internal diseases, cough, colds and tuberculosis treatment. Many orchid species are also used as food supplements for children and newborns and also as aphrodisiacs in the adults (Ghorbani et al., 2014). In Turkey Orchidaceae species are being used to obtain salep and is known as a drug used for aphrodisiac since the ancient times. It is also known to be beneficial in the defense of mucous

membrane and in the removal of respiratory and bronchial and gastric ulcer diseases (Sandal, 2009).

The aim of the present study were to determine trace element and mineral levels, total phenolic and flavonoid contents, antioxidant activity of methanolic extract of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae).

MATERIAL AND METHODS

Plant Material and Extraction

Dactylorhiza umbrosa (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae) leaf was collected in Van, Gevaş. Identification of the plant species was implemented by Dr. Süleyman Mesut PINAR from Y.Y.U. Witness plant sample is kept in Herbarium of Van Y.Y.U. with the code of VANF 164132.

The plant sample was ground to fine powder using a Kenwood Multi-Mill (Kenwood Ltd., UK). Methanol extraction of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski was done to the method of described by Gulcin et al., (2004) with slight modifications. For methanol extraction, 20 g *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski sample was ground into a fine powder in a mill and mixed with 0.4 L methanol. The residue was re-extracted under the same condition until the extraction solvent became colorless. The combined extracts were filtered over whatman No. 1 paper. Extracts were evaporated to dryness in a vacuum by a rotary evaporator and crude methanol extract was obtained by lyophilization with a freeze-drier. The crude extracts were placed in a dark bottle and stored at -20°C prior to further use.

Mineral Determination

Determination of the amount of minerals was determined using dry burning the method of described by Zurera (et. al. 1987). Analyses of Mg, As, Be, Co, Cd, Cu, Cr, Mn, Li, Se, Pb, V, Sr, Ti and Zn elements were performed using inductive paired plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES).

Antioxidan Properties

Total antioxidant activity

Evaluation of TAC of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant was assessed by the method of described by Prieto (et.al. 1999). 0.2 ml of sample solutions were combined in a tube with 2 ml of reagent solution; 4 mM ammonium molybdate, 28 mM sodium phosphate and 0.6 M sulfuric acid. The tubes were capped and incubated at 95°C for 90 min. After the samples had cooled to room temperature, the absorbance of the aqueous solution of each was measured at 695 nm against a blank. Antioxidant capacity was expressed as equivalent of ascorbic acid (AAE) per gram of sample.

Total phenolic assay

The TPC was measured by using Folin–Ciocalteu reagent described by Gamez-Meza (et. al. 1999); Yi (et. al. 1997). Total phenolic contents was expressed as mg of gallic acid equivalent (GAE) per gram of sample.

Total flavonoids

The total flavonoid content was measured by the aluminium chloride colorimetric assay method described by Lamaison, (et. al. 1990); Üргеova ve Polivkau, (2009) by reading the absorbance at 394 nm. Total flavonoid content was expressed as mg of quercetin equivalent (QE) per gram of sample.

RESULTS AND DISCUSSION

Mineral Levels

Table 1 demonstrates trace elements (As, Be, Cr, Cd, Mn, Co, Se, Cu, V, Li, Pb, Zn, Ti, Sr) and mineral (Mg) levels of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant.

It was determined that the *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski plants element quantities were ordered Sr > Mg > V > Mn > Li > Ti > Cu > Se > Cr > Pb > Co > As > Be > Zn > Cd respectively, in our study.

Table 1. Trace Element and Mineral levels of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant

Minerals	<i>D. umbrosa</i> (KAR. & KİR.) Nevski $\bar{x} \pm \text{SEM}$
As ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	2.054 \pm 1.37
Cu (mmol kg^{-1})	0.099 \pm 0.015
Cr ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	14.54 \pm 2.83
Co ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	3.21 \pm 0.83
Mg (mmol kg^{-1})	112.55 \pm 1.68
Mn (mmol kg^{-1})	0.58 \pm 0.089
Li (mmol kg^{-1})	0.22 \pm 0.059
Be ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1.23 \pm 0.17
Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	0.21 \pm 0.0075
Pb ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	6.67 \pm 1.089
Se ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1.0005 \pm 0.81
Sr (mmol kg^{-1})	662.41 \pm 25.11
Ti (mmol kg^{-1})	0.12 \pm 0.0077
V ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	71.058 \pm 28.43
Zn (mmol kg^{-1})	0.32 \pm 0.095

Evaluation of Antioxidant Properties, Trace Element and Mineral Composition of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae)

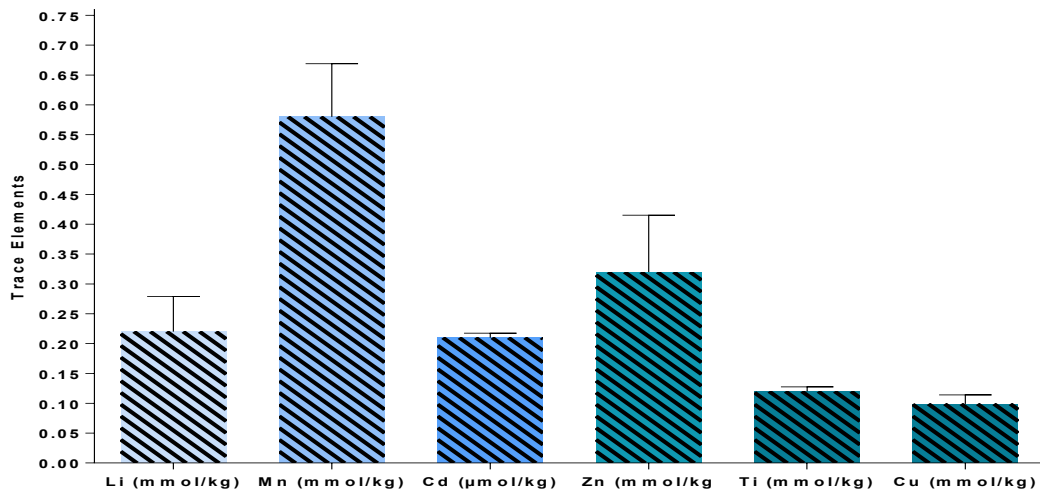


Figure 1: Trace element (Li, Mn, Cd, Zn, Ti, Cu) levels of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant

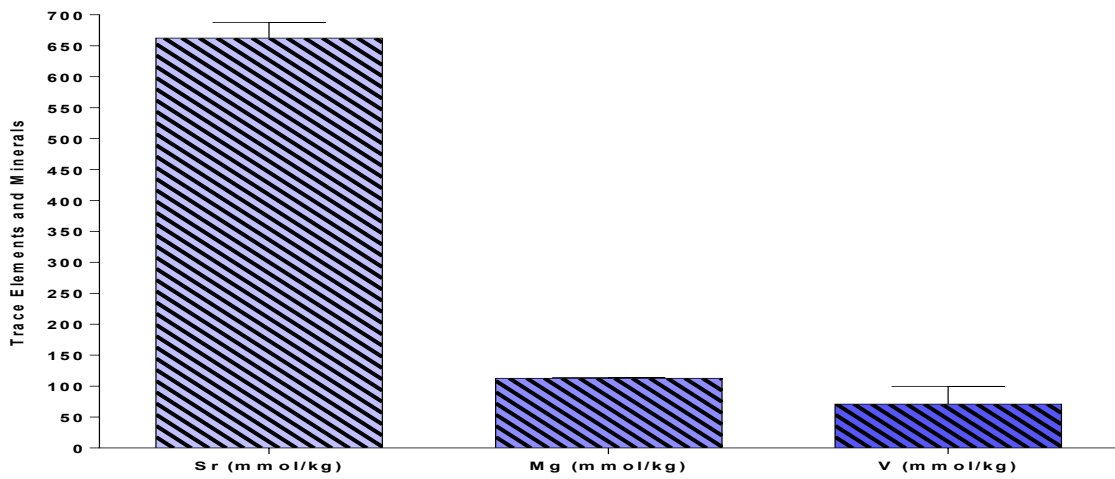


Figure 2: Trace element (Sr, V) and mineral (Mg) levels of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant

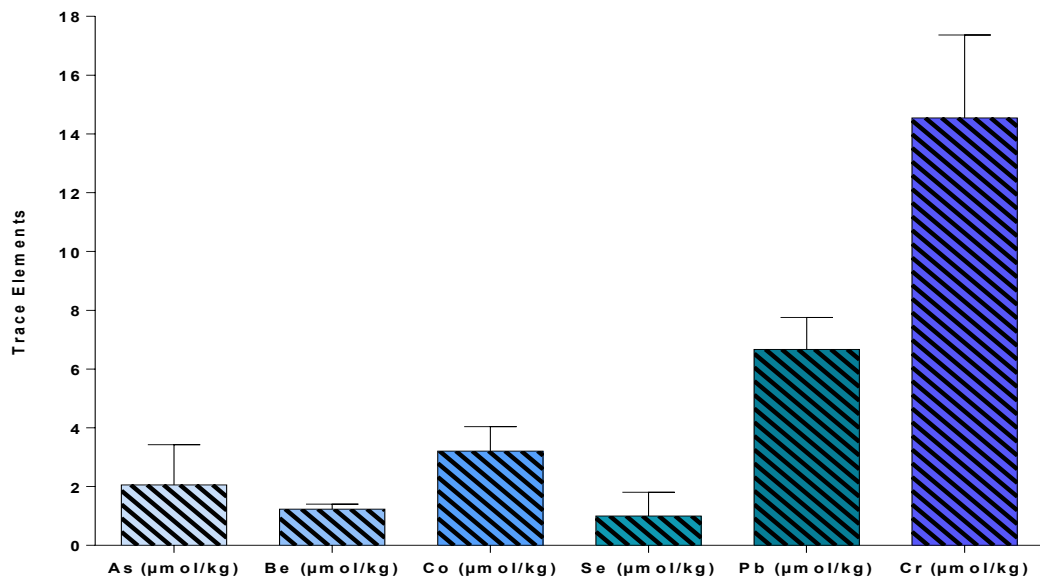


Figure 3: Trace element (As, Be, Co, Se, Pb, Cr) levels of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR. & KİR.) Nevski plant

Antioxidant Levels

Total phenolic, flavonoid content and antioxidant activity levels of methanol extracts of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR.& KIR.) Nevski plant were determined as follows; 12.44 ± 0.20 mM ascorbic acid g^{-1} ; 4.97 ± 0.48 mg gallic acid g^{-1} ; 4.51 ± 0.29 mg quercetin g^{-1} .

The present study was performed to investigate trace element and mineral levels, total phenolic and flavonoid contents, and antioxidant activity of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.)

Nevski plant's methanolic extract. The *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski's element quantities determined as $Sr > Mg > V > Mn > Li > Ti > Cu > Se > Cr > Pb > Co > As > Be > Zn > Cd$ respectively. The quantities of Mn, Cu, Zn, and Se which are important trace elements were high and also the quantity of the Mg, mineral was quite high. The levels of As, Co, Cd and Pb from toxic heavy metals were also lower than international references.

Table. 2. Levels of Total Antioxidant Activity, Total Phenolic and Flavonoid Content In Methanol Extracts of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR.& KIR.) Nevski plant

Parameters	<i>D. umbrosa</i> (KAR. & KIR.) Nevski	$\bar{X} \pm SEM$
Total antioxidant activity (mM ascorbic acid g^{-1})		12.44 ± 0.20
Total phenolic content (mg gallic acid g^{-1})		4.97 ± 0.48
Total flavonoid content (mg quercetin g^{-1})		4.51 ± 0.29

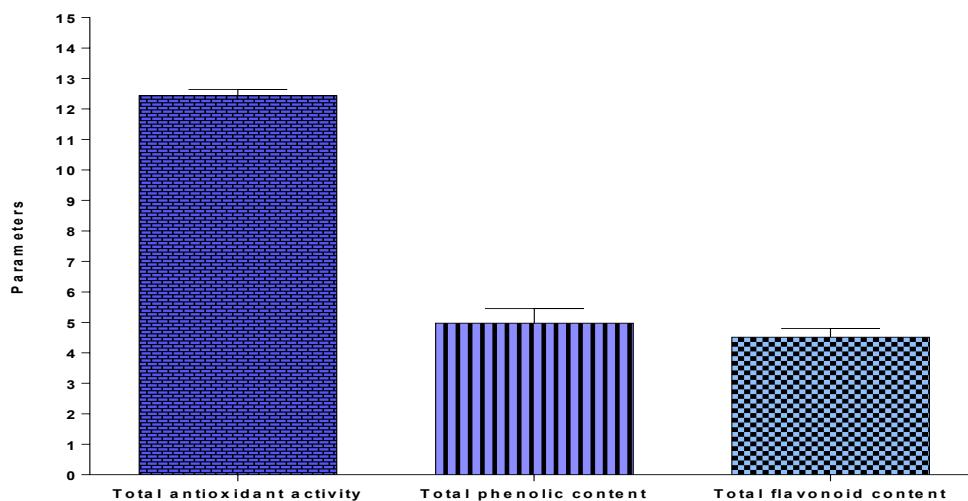


Figure 4: Total Antioxidant Activity, Total Phenolic and Flavonoid Contents In Methanol Extracts of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR.& KIR.) Nevski plant

Pb, Cd, As, Co, and Cr are toxic heavy metals and they could be harmful to health according to international references (Agay et al., 2005; Esetlili et al., 2014; Jan et al., 2015). The concentrations of Pb and Cd reported by WHO (1999) for medicinal and aromatic plants are 10 mg kg^{-1} ($48.26 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) and 0.3 mg kg^{-1} ($2.67 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$), respectively (Esetlili et al., 2014). In our study the concentration of Pb was $6.67 \pm 1.089 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ and also the concentration of Cd

was found as $0.21 \pm 0.0075 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$. So in our study, Pb and Cd concentrations were found to be much lower than these values. Lead is the most toxic heavy metal in the environment. Lead poisoning occurs as a result of food or water lead contamination. Lead is poisonous enough to affect any organ, adversely affecting the central nervous system, the cardiovascular system, the kidneys and the immune system. Lead affects most of the nervous system in all organs (Wani et

al., 2015). In humans, Cd intoxication is caused by the inhalation of cigarette smoke and also by water, food and air. Intoxication of Cd leads to liver, lung, testis and kidney damages also it leads to metabolism and immune system disorders (Vukivećević, T., 2012). The safe concentrations of arsenic for white rice was reported by WHO as 0.2 mg kg^{-1} ($2.66 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Jan et al., 2015).

In our study the level of As was as $2.054 \pm 1.37 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ concentration was found to be lower than safe concentrations. Arsenic plays a role in the metabolism of methyl compounds and inadequacy leads to problems in the reproductive system and in cardiac function (Singh, et al., 2010). In this study *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski was found Co ve Cr content $3.21 \pm 0.83 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $14.54 \pm 2.83 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ respectively. Co is an element that participates in the structure of vitamin B₁₂ (Esetlili et al., 2014). The recommended daily intake is 0.05 to 1 mg day⁻¹ (Kumar et al., 2007). Thus the range of Cobalt in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski falls within the safety limit in this study. Chromium acts as a glucose tolerance factor and is used at diabetes metabolism (Singh, et al., 2010). Cr concentration of wheat flour is 5-10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($96.16 - 192.32 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$). Recommended daily intake for people with chromium is 60 μg (Esetlili et al., 2014). The quantities of Cr was found to be higher than international reference values, in our study.

In this study Li content in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski was obtained as $0.22 \pm 0.05 \text{ mmol kg}^{-1}$. The amount above 2 mmol l⁻¹ is toxic to humans. Lithium is an alkali metal and it is a highly reactive. The human body usually has lithium deficiency. It is used in the treatment of manic depressive psychosis (Tudosie et al., 2012). In our study, Li concentration was found to be much lower than toxic values.

In this study, contents of Ti, Be and Sr in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski were determined 5.67 ± 0.366 ; 0.011 and $58040 \pm 2200 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively. Titanium is harmful to the

body and its function is not known precisely (Singh, et al., 2010). Beryllium in the soil can easily be taken by plants. Beryllium may be toxic when inhaled or ingested by humans. Therefore, it is important to study beryllium toxicity in plants (Shah, et al., 2016). Contamination with strontium occurs via air, drinking water, soil and nutrients. It is mostly taken with water and food to the body. If taken at high doses, it can cause malignancy at bone and also, it can cause leukemia (Özdemir ve Esen., 2004).

It was seen in our study that copper content was $0.099 \pm 0.015 \text{ mmol kg}^{-1}$, in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski. The amount found in plants generally ranges from 16 to 20 mg kg⁻¹ (0.2515 to $0.3147 \text{ mmol kg}^{-1}$). Cu is vital for plants, animals and humans, but excessive intake can cause health problems. Daily doses of 2.5 mg Cu meet the daily needs of adults (Esetlili et al., 2014). Copper is the third most abundant trace element in the body. Cu is included in the oxidation of Fe⁺² to Fe⁺³ during hemoglobin formation (Singh, et al., 2010). The quantities of Cu was found to be lower than international reference values, in our study.

In this study Zn content in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski was obtained as $0.32 \pm 0.095 \text{ mmol kg}^{-1}$. Zn is essence for all living cells. The daily amount to be taken for humans is 4.5 mg (Esetlili et al., 2014). Zn is essential for all organisms and has a role in metabolism, growth and development. It is involved in the structure of more than 200 enzymes. Zn deficiency leads to recurrent infections and immune system failure. Low intake of Zn leads to coronary artery disease (Singh, et al., 2010). In this study the quantities of Zn was found to be higher than international reference values.

Dactylorhiza umbrosa (Kar. & Kir.) Nevski was found Mg content as $112.55 \pm 1.68 \text{ mmol kg}^{-1}$. Mg plays a role as a cofactor in more than 600 enzymatic reactions which are very important in metabolic pathways. Mg is a control factor in

nervous system, smooth muscle contraction, cardiac excitability, and in the blood pressure (Nielsen and Jhonson., 2017). The recommended dosage of Mg in adults is 300-400 mg (Esetlili et al., 2014). The quantities of Mg was found to be higher than recommended dosages, in our study.

In this study the contents of Manganese, Selenium and Vanadium in *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski were respectively 0.58 ± 0.089 mmol kg⁻¹; 1.0005 ± 0.81 µmol kg⁻¹; 71.058 ± 28.43 µmol kg⁻¹. Manganese is essential for many enzymes and organisms. Daily intake requirements of the Mn is 2.5 - 5.0 mg day⁻¹ (Singh, et al., 2010). Selenium is involved in the structure of glutathione peroxidase and some other enzymes. It features antioxidant properties and its deficiency leads to muscle and pancreatic degeneration. (Singh, et al., 2010). It is recommended that Se intake of 50-200 µgday⁻¹ is safe and adequate by the U.S. National Academy of Sciences (McLaughlin, et al., 1999). In our study, Se concentration was found to be within the recommended values. Vanadium is involved in the protection system against tissue damage. It also participates in enzyme formation. Vanadium deficiency leads to developmental retardation, problems in the reproductive system and tooth decay (Singh, et al., 2010).

Orchidaceae is one of the largest members of the flowering plant family. Most of its members are traded worldwide. Many medicinal orchid species contain many phytochemicals such as phenol, flavonoids, alkaloids and steroids (Nguyen et al., 2018). The aim of this study is contribute to the search for uses of this plant as a natural antioxidant and for medicinal purposes. In our study aerial parts of *Dactylorhiza umbrosa* (KAR.& KİR.) Nevski plant investigated for, total phenolic, flavonoid content and antioxidant activity of its. The levels of total antioxidant activity, total phenolic and flavonoid content in methanol extracts of *Dactylorhiza Umbrosa* (KAR.& KİR.) Nevski were ordered 12.44 ± 0.20 (mM ascorbic acid g⁻¹); 4.97 ± 0.48 (mg gallic

acid g⁻¹); 4.51 ± 0.29 (mg quercetin g⁻¹) respectively. Minh et al., (2016) investigated total phenolic and flavonoid contents and total antioxidant activity of *Phalaenopsis orchid* hybrids in their studies. The ethanol extracts of the leaves and roots of the hybrid Chien Xen Queen have the highest amount of total phenol with 11.52 ± 0.43 mg gallic acid equivalent per g dry weight and the highest total flavonoid with 4.98 ± 0.27 mg rutin equivalent per g dry weight. Nguyen et al., (2018) studied white, yellow and purple flowering species of *Phalaenopsis* (Phal.) Orchids and found that the purple orchid flavonoid content was the highest with amount 188.70 ± 3.03 mg QE g⁻¹ DW.

The amount of polyphenols determined in the flowers and leaves of the yellow flowering orchids was higher than the others. The determined amounts of polyphenols of its in the flowers and leaves were as 446.22 ± 60.03 mg gallic acid g⁻¹ DW and 244.23 ± 51.39 mg gallic acid g⁻¹ DW, respectively. Štajner et al., (2010) has investigated the flavonoid content of *anacampitris pyramidalis* L. which is an orchid species. Flavonoid content was determined to be 30.38 ± 3.45 (mg g⁻¹) and 13.85 ± 2.04 (mg g⁻¹) respectively in the flower and the above ground part. *Dendrobium signatum* belongs to the genus *Dendrobium*, which is the largest genus of orchid species in Thailand (Rattana and Sangchanjiradet, 2017). Chimsook, T, (2016) worked with *Dendrobium signatum* and they determined the total phenol content of *Dendrobium signatum* ethanol extract at 5.52 ± 0.28 g GAE. (100 g)⁻¹.

CONCLUSION

The results showed that the *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski contains high content of total phenolic, flavonoid content and total antioxidant activity. Presented results indicated that extract of *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski exhibited antioxidant abilities in above ground parts. Therefore the above ground part of the *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski could be used as a source of

natural antioxidant. Our investigation could be starting point for further phytochemical investigations of this plant.

REFERENCES

- Agay D, Anderson RA, Sandre C, Bryden NA, Alonso A, Roussel AM, Chancerelle Y, 2005. Alterations of Antioxidant Trace Elements (Zn, Se, Cu) and Related Metallo-Enzymes in Plasma and Tissues Following Burn Injury in Rats. *Burns*, 31: 366-371.
- Chimsook T, 2016. Phytochemical Screening, Total Phenolic Content, Antioxidant Activities and Cytotoxicity of *Dendrobium signatum* Leaves. *MATEC Web of Conferences*, 62: 03005.
- Esetlili BÇ, Pekcan T, Çobanoğlu Ö, Aydoğdu E, Turan S, Anaç D, 2014. Essential Plant Nutrients and Heavy Metals Concentrations of Some Medicinal and Aromatic Plants. *Journal of Agricultural Science*, 20: 239-247.
- Gamez-Meza N, Noriega-Rodriguez JA, Medina-Juarez LA, Ortega-Garcia J, Cazarez-Casanova R, Argulo-Guerreo O, 1999. Antioxidant Activity in Soybean oil of Extracts from Thompson Grape Bagasse. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76: 1445-47.
- Ghorbani A, Gravendeel B, Naghibi F, Boer H, 2014. Wild Orchid Tuber Collection in Iran: A Wake-Up Call For Conservation. *Biodiversity and Conservation*, 23: 2749-2760.
- Gulcin I, Sat IG, Beydemir S, Elmastas M, Kufrevioglu OI, 2004. Comparison of Antioxidant Activity of Clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) Buds and Lavender (*L. stoechas* L.). *Food Chemistry*, 8: 393.
- Jan AT, Azam M, Siddiqui K, Ali A, Choi I, Hak QMR, 2015. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defence System of Antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*, 16: 29592-29630.
- Kumar NJI, Soni H, Kumar RN, 2007. Characterization of Heavy Metals in Vegetables Using Inductive Coupled Plasma Analyzer (ICPA). *Journal of Applied Science and Environmental Management*, (11)3: 75-79.
- Lamasion J, Carnat A, Petitjean-Freytet C, 1990. Tannin Content and Inhibiting Activity of Elastase in Rosaceae. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 48: 335-340.
- McLaughlin MJ, Parker DR, Clarke JM, 1999. Metals And Micronutrients – Food Safety Issues. *Field Crops Research*, 60: 143-163.
- Minh TN, Khang DT, Tuyen PT, Minh LM, Anh LH, Quan NV, Ha PTT, Quan NT, Toan NP, Elzaawely AA, Xuan TD, 2016. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of *Phalaenopsis* Orchid Hybrids. *Antioxidants*, 5(3): 31.
- Nguyen HC, Lin KH, Huang MY, Yang CM, Shih TH, Hsiung TC, Lin YC, Tsao FC, 2018. Antioxidant Activities of the Methanol Extracts of Various Parts of *phalaenopsis* Orchids with White, Yellow and Purple Flowers. *Not Bot Horti Agrobo*, 46(2): 457-465.
- Nielsen FH, Jhonson LAK, 2017. Data from Controlled Metabolic Ward Studies Provide Guidance for the Determination of Status Indicators and Dietary Requirements for Magnesium. *Biological Trace Elements Research*, 177: 43-52.
- Özcan M, 2004. Mineral Contents of Some Plants Used as Condiments in Turkey. *Food Chemistry*, 84: 437-440.
- Özdemir F, Esen E, 2004. Stronsiyum ve Osteoporoz. *Osteoporoz Dünyasından*, 10: 77-79.
- Prieto P, Pineda M, Aguilar M, 1999. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity Through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. *Analytical Biochemistry*, 269: 337-341.
- Rattana K, Sangchanjiradet S, 2017. Micropropagation of *Dendrobium Signatum* Rchb.F. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 40(4): 577 – 586.
- Sandal G, 2009. Doğu Akdeniz Bölgesinde Yetişen Orkideler ve Yetiştirme Ortamı Nitelikleri ile Tehdit Faktörlerinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).

- Shah AN, Tanveer M, Saddam H, Yang G, 2016. Beryllium in the Environment: Whether Fatal for Plant Growth? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15: 549-561.
- Shapoo AG, Kaloo ZA, Ganie AH, Khuroo AA, Singh S, 2016. *Dactylorhiza umbrosa* (Kar. & Kir.) Nevski (Orchidaceae): An Addition to Flora of India from Kashmir Himalaya. *Check List: The Journal of Biodiversity Data*, 12: 3 1904.
- Singh NKS, Devi CB, Singh TS, Singh NR, 2010. Trace Elements of some Selected Medicinal Plants of Manipur. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2: 227-231.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela RRM, 1999. Analysis of Total Phenol and other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*, 299: 152-178.
- Štajner D, Popović BM, Kapor A, Boza P, Štajner M, 2010. Antioxidant and Scavenging Capacity of *Anacamptis pyramidalis* L.–Pyramidal Orchid from Vojvodina. *Phytotherapy Research*, 24:759–763.
- Tudosie MS, Păun SC, Ionică M, Ardelean L, Bumbea V, Ciupan R, Mureşan A, Mladin C, 2012. Study of Lithium Elimination in Patients with Chronic Renal Disease. *Therapeutics, Pharmacology and Clinical Toxicology*, 2012: 202-209.
- Urgeova E, Polivka L, 2009. Secondary Metabolites with Antibacterial Effects from Leaves of Different Hop Cultivars During Vegetal Periods. *Nova Biotechnologica*, 9: 327-332.
- Vukivečević T, 2012. Toxic Effects of Cadmium. *Acta Medica Medianae*, 51: 65-70.
- Wani AL, Ara A, Usmani JA, 2015. Lead Toxicity: A Review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8: 55-64.
- Yi OS, Meyer A, Frankel N, 1997. Antioxidant Activity of Grape Extracts in a Lecithin Liposome System. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74: 1301-1307.
- Zurera G, Estrada B, Rineon F, Pozo R, 1987. Lead and Cadmium Contamination Levels in Edible Vegetables. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 38: 805-812.

Heterojen Katalizör Tasarımli Biyodizel Üretimi

Zafer Ömer ÖZDEMİR¹ Halil MUTLUBAŞ^{2*}

ÖZET: Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli alkoller ile (metil alkol gibi) transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan sıvı formulu bir yakıttır. Bu çalışmada mısır yağı kullanılarak biyodizel (Yağ Asidi Metil Esterleri) üretimi gerçekleştirildi. Biyodizel üretimi için kitosan biyopolimerinin -NH₂ grubunun klasik ısıtma yöntemleriyle, farklı yapıdaki aminoasitlerin modifikasyonu sağlanarak heterojen katalizörler tasarlandı. Tasarlanan katalizörler ile biyodizel üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirildi. İlk olarak geleneksel yöntemlerle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Daha sonra mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Elde edilen biyodizel yakıtlarının kalite kontrolü için; % verim testi, viskozite tayini, parlama noktası tayini, UV-VIS analizi, pH tayini ve yoğunluk analizleri yapıldı. Tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretimindeki etkileri çizelgeler halinde gösterildi ve elde edilen sonuçlar TS EN 14214 yakıt standardına göre kıyaslandı. Üretilen biyodizel numunelerinin yakıt özelliklerinde iyileşme görüldü.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Heterojen Katalizörler, Transesterifikasyon.

Production Biodiesel of Heterogeneous Catalyst Designed

ABSTRACT: Biodiesel is a liquid form fuel formed by transesterification reaction of animal and vegetable oils with short-chain alcohols (such as methyl alcohol) in the presence of catalyst. In this study, biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) was produced by using corn oil. For the production of biodiesel, heterogeneous catalysts have been designed by modifying the amino acids of different structure with the classical heating methods of the -NH₂ group of chitosan biopolymer. Biodiesel production with designed catalysts was carried out in two different ways. In the first instance biodiesel production was carried out by traditional methods. Subsequent to, microwave-assisted biodiesel production was performed. For the quality control of biodiesel fuels obtained; % yield test, viscosity determination, flash point determination, UV-VIS analysis, pH determination and density analysis were performed. The effects of designed catalysts on biodiesel production are shown in tables and the results are compared according to TS EN 14214 fuel standard. The fuel properties of the produced biodiesel samples improved.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalysts, Transesterification.

¹ Zafer Ömer ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0002-8362-3136), Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye

² Halil MUTLUBAŞ (Orcid ID: 0000-0002-8079-5290), Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Kırklareli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Halil MUTLUBAŞ, e-mail: halil.mutlubas@hotmail.com

Bu çalışma Halil MUTLUBAŞ'ın yüksek lisans tezi'nin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus miktarı, paralelinde kullanılan enerji miktarını da arttırmıştır. Yaygın olarak kullanılan fosil kaynaklı yakıtların tükenebilir olması, sera gazı emisyonları oluşturması, çevresel kirliliği arttırması ve fosil yakıtların bölgesel enerjiler olmasından dolayı, enerji üzerine yapılan araştırmalar yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneliktir (Vinoth Arul Raj ve arkadaşları, 2019). Dünya’da her yıl ortalama 150-160 milyar ton civarında biyokütle hammadde üretilmektedir. Ancak, üretilen hammaddelerin yalnızca %10’u ticari amaçla kullanılmaktadır (Keera ve arkadaşları, 2018). Sahip olunan bu devasa hammadde kaynağının kullanılması için çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir (He ve arkadaşları, 2015; Oğuz ve arkadaşları, 2012; Özdemir ve Mutlubaş, 2016). Bu çalışmada

biyokütle enerjisinin alt dalı olan biyodizel üretiminden bahsedilecektir. Biyodizel; hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağların, kimyasal yöntemlerle transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan sıvı formu yakıttır. Biyodizel, çevre dostu bir yakıttır (Kumar ve arkadaşları, 2019). Biyodizel hammadde olarak genellikle bitkisel kaynaklı ayçiçeği yağı, mısır yağı, kanola yağı ve aspir yağı kullanılır. Alkol olarak ise kısa zincirli metil alkol tercih edilmektedir (Kumaravel ve arkadaşları, 2016; Samad ve arkadaşları, 2018) Biyodizel yakıtı, diğer fosil kökenli yakıtların kimyasal ve fiziksel özelliklerine benzerlik gösterir (Chaudhary ve arkadaşları, 2019; İlkılıç ve Çılgın, 2014; Ott ve arkadaşları, 2018). Bu nedenle fosil yakıtlarla birlikte harmanlanarak da kullanılabilir. Fosil yakıt-biyodizel harmanlama oranları Çizelge 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1 Biyodizel-dizel yakıt karışım oranları (Ghorbani ve Bazooyar, 2012).

Biyodizel/Dizel Karışımı	Açıklama
B100	% 100 Biyodizel
B50	% 50 Biyodizel + % 50 Dizel
B20	% 20 Biyodizel + % 80 Dizel
B5	% 5 Biyodizel + % 95 Dizel
B2	% 2 Biyodizel + % 98 Dizel

Biyodizel yapı olarak, C₁₆-C₁₈ orta uzunlukta yağ asidi zincirlerinden meydana gelen etil veya metil ester yapılı sıvı formu bir yakıttır (Behçet ve arkadaşları, 2012; Sahar ve arkadaşları, 2018). Biyoyakıtlar sınıfında yer alan biyodizel çevre dostu bir yakıt olmasının yanında, bölgesel kalkınmanın da temelini oluşturmaktadır (Vicente ve arkadaşları, 2017). Biyodizel düşük emisyon değerine, anti-toksit ve biyobozunur özellikleriyle fosil yakıtlara alternatif bir kaynak olmuştur (Bashir, Thiri, Yang, Yang, & Safdar, 2018). Biyodizel ayrıca “Yağ Asidi Metil Esteri (YAME)” olarak da bilinmektedir (Tercini ve arkadaşları, 2018). Biyodizel üretimi genellikle homojen katalizörlü sistemlerde transesterifikasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilir (Mohadesi ve arkadaşları, 2019). Fakat, homojen katalizörlü üretimlerde reaksiyon ortamından

katalizörün uzaklaştırılmasının zor olması, biyodizelin safsızlığı ve serbest su ve yağ asitlerinin varlığında yan ürün olarak sabun oluşumu gibi dezavantajlardan dolayı biyodizel üretiminde araştırmalar yüksek verim sağlayan heterojen katalizörlerin kullanımına yönelmiştir (Ma ve arkadaşları, 2017).

Bu çalışmada, kitosan biyopolimerinin yapısında bulunan -NH₂ gruplarına farklı yapıdaki aminoasitler modifiye edilerek biyodizel üretimi için heterojen katalizörler tasarlamak amaçlanmıştır. Elde edilen katalizörler ile geleneksel yöntemlerle ve mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ulaşılan sonuçlar TS EN 14214 yakıt standardı ile kıyaslanıp, tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretimindeki etkisi incelenmiştir. Araştırma; biyodizel üretiminde yeni bir katalizör

geliştirmeyi hedeflediği için enerji üretimi açısından oldukça önemlidir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Biyodizel üretiminde hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Mısır yağı ticari olarak satın alındı. Biyodizel üretimi için kullanılan sarf malzemelerin listesi Çizelge 2’de gösterilmektedir.

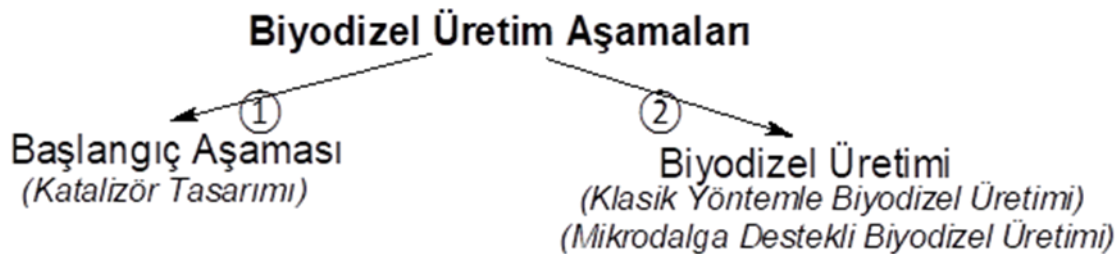
Çizelge 2’de gösterilen DMF organik bileşik olup aminoasitlerin modifikasyonu esnasında çözücü olarak kullanıldı ve kitosanın yapısında bulunan $-NH_2$ gruplarının açılmasını sağladı. DCC’de organik bileşik olup katalizör tasarlama aşamasında aminoasitleri birbirlerine bağlamak için kullanıldı. L-Arginine, Leucine, Glutamik asit, PAA ve Bromo asetik asit aminoasit olup katalizör tasarlama aşamasında kullanıldı. Çalışmada kullanılan sarf malzemeler tamamı ticari olarak satın alındı.

Çizelge 2. Biyodizel üretiminde kullanılan sarf malzemeler.

Malzeme Adı	Marka
Mısır Yağı	Ticari
Metil Alkol (MeOH)	Labkim
Kitosan	Sigma-Aldrich
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Riedel De Haen
Magnezyum klorür hekza hidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Merck
Dimetil Formaldehit (DMF)	Sigma-Aldrich
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	Sigma-Aldrich
L-Arginine	Sigma-Aldrich
Leucine	Sigma-Aldrich
Glutamik Asit	Sigma-Aldrich
Poliakrilik asit (PAA)	Sigma-Aldrich
Bromo Asetik Asit	Sigma-Aldrich

Biyodizel üretimi için farklı aminoasitler kullanılarak kitosan biyopolimeri varlığında katalizörler tasarlandı. Tasarlanan katalizörler ile ayrı ayrı biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen katalizörlerin verimini kıyaslamak

amacıyla sadece kitosan biyopolimeri ile de biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Oluşturulan katalizörler ile biyodizel üretimi iki aşamada iki farklı şekilde gerçekleştirildi. Şekil.1’de biyodizel üretim aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 1. Biyodizel üretim aşamaları.

Başlangıç Aşaması (Katalizör tasarımı)

Katalizör sentezleme aşamasında izlenen basamaklar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1. Basamak: 10 mili litre (mL) DMF tartılarak 100 mL beher içerisine alındı. Kitosandan 1 gram (g) tartılarak DMF ile karıştırıldı. Beher manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dakika (dk) karıştırıldı. Buradaki amaç

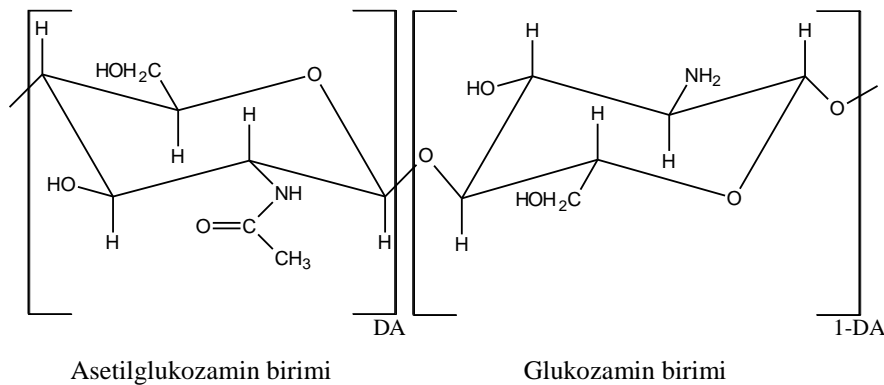
kitosanın şişmesini sağlamaktır (-NH₂ gruplarının açılması). Böylece diğer kimyasal maddeler ile kolay etkileşim sağlayabilecektir. Kitosanın yapısı Şekil.2’de gösterilmektedir.

2. Basamak: 0.5 gram DCC tartılarak kitosanın bulunduğu beher içerisine alındı. 1-3 dakika karıştırıldı. Kitosan ile etkileşime girerek aminoasidin bağlanması sağlandı.

3. Basamak: 0.5 g aminoasit tartılarak beher içerisine alındı. Daha sonra 24 saat boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Böylece aminoasitler bağlanarak katalizör sentezlendi. Bahsedilen işlemler 7 adet numune için ayrı ayrı yapıldı. Çizelge.3’te kullanılan kimyasal malzemelerin listesi gösterilmektedir.

4. Basamak: Deney süresi dolduğunda beherler sırasıyla 50 mL hacimli falcon tüpler

içerisine alındı. Beher içerisinde kalan maddeler DCC ile yıkanarak alındı. Falcon tüpler santrifüj cihazına yerleştirildi ve merkez kaç etkisiyle katı kısım dibe çöktürüldü. Üstte kalan sıvı kısım alındı. Bir sonraki aşamada elde edilen ürünler süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Geriye katı haldeki katalizör kaldı. Katalizörün yapısında bulunan eser miktardaki aminoasitleri gidermek için katalizörler metanol çözeltisi ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra katalizörler süzgeç kâğıdına boşaltılarak kurumaya bırakıldı. Kuruma işleminden sonra elde edilen örnekler cam tüplerde muhafaza altına alındı.



Şekil 2. Kitosanın genel gösterimi (DA: Asetilasyon derecesi) (Özdemir, 2014).

Çizelge 3. Katalizör tasarımı için kullanılan kimyasal maddelerin oranları.

No	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak
1	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.510 g DCC	1.003 g L-Arginine
2	10 ml DMF + 1.002 g Kitosan	0.541 g DCC	1.003 g Leucine
3	10 ml DMF + 1.001 g Kitosan	0.511 g DCC	1.001 Glutamik Asit
4	10 ml DMF + 1.001 g Kitosan	0.565 g DCC	0.505 g L-Arginine + 0.505 g Leucine
5	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.502 g DCC	0.501 g Glut. Asit + 0.503 g Leucine
6	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.518 g DCC	1.024 g PAA
7	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.532 g DCC	1.036 g Broma Asetik Asit

7 ayrı numune için 7 ayrı katalizör elde edildikten sonra ikinci aşama olan biyodizel üretimi gerçekleştirildi. İlk olarak geleneksel yöntemlerle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Akabinde mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirildi.

Biyodizel Üretimi

Geleneksel yöntemle biyodizel üretimi

Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Üretim transesterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi. 250 mL yağ tartılarak 600 mL hacimli beher içerisine alındı. Manyetik ısıtıcı

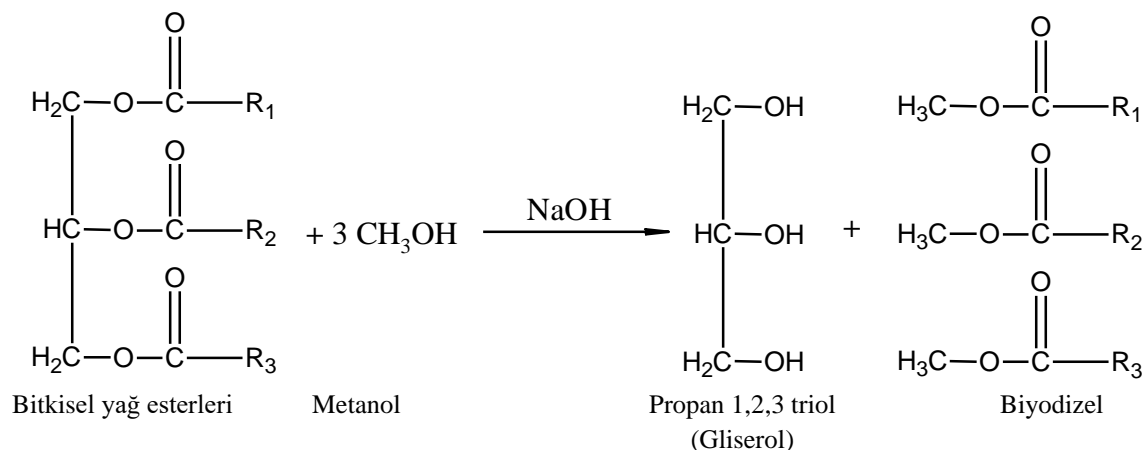
üzerine yerleştirilen beher termometre kontrolü ile 55°C'ye kadar ısıtıldı. Tasarlanan katalizör 0.5 g tartılarak beher içerisine aktarıldı. (Bu işlem 7 farklı katalizör için ayrı ayrı yapıldı.) 250 mL'lik erlen içerisinde metanol çözeltisi hazırlandı. (50 mL MeOH+1.5 g NaOH) 55°C'ye kadar ısıtılan mısır yağı + katalizör karışımı içerisine metanol çözeltisi yavaş yavaş eklendi ve böylece transesterifikasyon reaksiyonu başladı. Daha sonra beher 24 saat dinlenmeye bırakıldı. Süre sonunda iki fazlı karışım elde edildi.

Alt fazda yoğunluktan dolayı gliserin birikti. Üst fazda ise biyodizel oluştu. Ayrım hunisi yardımıyla biyodizel gliserinden ayrıldı. Elde edilen biyodizel içerisinde eser miktarda kalan maddeler saf su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Son olarak suyun bıraktığı eser miktardaki maddeler kurutucu eklenerek uzaklaştırıldı. Kurutucu olarak MgCl₂.6H₂O kullanıldı. Hidrat kısmı kül fırınında uzaklaştırıldı. Elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini test etmek için % verim analizi, pH tayini, parlama noktası tayini, UV-VIS analizi, viskozite testi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.4'te gösterilmiştir. Elde edilen veriler ise biyodizelin TS EN 14214 yakıt standardıyla kıyaslandı.

Mikroalgda destekli biyodizel üretimi

Hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Mısır yağı 250 mL tartılarak mikrodalga deney tüpüne dolduruldu. Mikrodalga cihazı olarak Milestone-Microsynth marka mikrodalga cihazı kullanıldı. Mikrodalga cihazı, 230 Volt (V) ve 50

Hertz (Hz) güç kapasitesine sahiptir. Mikrodalga cihazının sıcaklık ayarı yapıldı. (55 °C) Daha sonra tasarlanan katalizörler deney tüpüne aktarıldı ve ısıtma işlemi başladı. Metanol çözeltisi ayrı bir erlen de hazırlandı. (50 mL MeOH+1.5 g NaOH) Mikrodalga tüpleri içerisinde bulunan yağlar istenilen sıcaklığa ulaştığı zaman metanol çözeltisi ayrı ayrı tüplere eklendi. Metanol çözeltisinin eklenmesiyle transesterifikasyon reaksiyonu başladı. Reaksiyon sonunda elde edilen biyodizel-gliserin karışımı kaplara alınarak beklemeye bırakıldı. (24 saat) Bekleme sonunda iki fazlı karışım elde edildi. Alt fazda yoğunluk farkından dolayı gliserin ve üst fazda biyodizel oluştu. Elde edilen biyodizel örneklerinin teste hazır hale gelmesi için geleneksel üretimde uygulanan basamaklar sırasıyla uygulandı. Daha sonra yakıt kalite kontrol testleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.5'te gösterilmiştir. Hazırlanan 7 farklı katalizör için ayrı ayrı hem geleneksel yöntemle hem de mikrodalga destekli yöntemle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Ayrıca saf kitosan kullanılarak da biyodizel üretimi iki farklı yolla gerçekleştirildi. Çünkü, aminoasitler kitosan varlığında üretildiği için kitosanın tek başına kullanılmasıyla elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini, diğer üretimlerle kıyaslayıp tasarlanan katalizörlerin kalitesini test etmek amaçlandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.6'da gösterilmiştir. Şekil.3'te ise biyodizel üretiminde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 3. Transesterifikasyon reaksiyonu (Mutlubaş ve Özdemir, 2016).

Biyodizel üretiminde iki reaksiyon meydana gelir. Birinci reaksiyon bitkisel yağ esterleri ile metanol çözeltisi arasındaki katalizör eşliğinde gerçekleşen metil ester üretimi olup ürün olarak biyodizel ve gliserin oluşur. İkinci reaksiyonda ise serbest yağ asitleri ile sodyum metanol çözeltisi arasındaki reaksiyonda metanol ve sabun üretilir. Şekil.3'te gösterilen reaksiyonda R¹, R² ve R³ karbon ve hidrojen atomlarının uzun zincirleridir ve bu zincirler yağ asidi zinciri (biyodizel) olarak da isimlendirilir.

Biyodizel Yakıt Testleri

% Verim analizi

Mısır yağı kullanılarak elde edilen biyodizel örneklerinin % verim analiz formülü Eşitlik 1.'de gösterilmektedir.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Oluşan ürün (L)}}{\text{Reaksiyona giren madde (L)}} \times 100 \quad (1)$$

Yoğunluk analizi

Yoğunluk, birim hacmin ağırlığı olarak tanımlanabilir. Yoğunluk, yanma noktasında ısı değeri belirleyen bir etken olduğu için üretilen biyodizel numunelerinde yoğunluk hesabı yapılmıştır. 20°C sıcaklıkta, 20 mL hacimde numuneler tartılır ve Eşitlik 2.'ye göre hesaplama yapılır. Mısır yağının yoğunluğu 25°C sıcaklıkta 20 mL yağ numunesi tartılarak 0,922 g mL⁻¹ olarak ölçülmüştür. (d-Yoğunluk (g mL⁻¹); m-Kütle (g); V-Hacim (mL))

$$d = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Viskozite tayini

Mısır yağı ile elde edilen biyodizel örneklerinin viskozite tayini "Falling Ball Viscometer" yöntemiyle hesaplanmıştır. Viskozite tayini için kullanılan formül Eşitlik 3.'te gösterilmektedir. (m - Sentipoz viskozitesi; r_t - Metal bilye yoğunluğu; r - Sıvının Yoğunluğu; t - Düşme Süresi; K - Dönüşüm Faktörü)

$$m = K(r_t - r)t \quad (3)$$

Viskozite tayini için kullanılan bilyenin teknik özellikleri: Ağırlık 5.6 g, Çap 1 cm, Hacim 0.523 cm³, Yoğunluk 10.71 g cm⁻³ şeklindedir.

Parlama noktası tayini

Parlama noktası, sıvı buharının alevlenebilir bir atmosferde meydana getirdiği en yüksek sıcaklık olarak tanımlanır. Ortalama 100-120 mL biyodizel numunesi metal bir kap içerisine alındı ve içine ısı probu yerleştirildi. Bek alevi yardımıyla ısıtma işlemi başladı. Ateş direkt olarak biyodizele temas etmedi. Kabın ısınmasıyla biyodizelin sıcaklığı yükseldi. Isı probunun bağlı olduğu kontrol paneli sıcaklığın değerini gösterir. Yakıt belli bir sıcaklığa ulaştığında sönmeyecek şekilde yanmaya başladı. Bu esnadaki sıcaklık yakıtın parlama noktası olarak tayin edildi.

pH tayini

Mısır yağından elde edilen biyodizel örneklerinin pH tayini Jenco marka tezgah üstü pH metre ile test edilmiştir.

UV-VIS analizi

Mısır yağından elde edilen biyodizel numunelerin UV analizi için Shimadzu UV-2600 marka Uv-Vis spektrofotometre cihazı kullanıldı. Analiz için iki küvet kullanıldı. UV spektrofotometrenin çalışma prensibine göre analiz için iki farklı ışık kaynağı kullanılır. Bunlardan biri UV'de, biri görünür bölgede bant oluşturur. İlk küvete biyodizelin eldesinde kullanılan hammadde yağ dolduruldu. İkinci küvete ise biyodizel numunesi dolduruldu. Işın demetlerinden biri sadece ilk küvetten geçirildi (Kör). Diğer eşdeğer küvetten de ışın geçirilerek aralarında oluşan etkileşimler bir noktada odaklandı. Böylece numunenin etkileşimleri ortaya çıkmaktadır. Kör olarak adlandırılan nokta, hammaddenin bulunduğu küvetten geçen ışık şiddetini belirtir. Burada okunan değer I₀ değeri olarak nitelendirildi. Biyodizelin bulunduğu küvetten geçen ışın ise I ışını olarak nitelendirildi. Bu değerler elektronik dedektörde okunarak değerlendirilmiştir. Yapılan bu işlem hem UV 200-400 nanometre (nm) hem de 400-

800 nm monokromatik ışınlar için tarandı. Hammaddenin absorbands aralığı tespit edildikten sonra sıfırlama yapıldı. Diğer küvette yer alan biyodizel örneği hammaddenin absorbands aralığına göre belirlendi. Analizde absorbands aralığı olarak 355 nm ve 395 nm temel alındı. Işığın geçme miktarı ve absorplama miktarları için Eşitlik 4. ve Eşitlik 5. kullanıldı.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

BULGULAR ve TARTIŞMA

Heterojen katalizör tasarımı biyodizel örneklerinin kalite testleri Çizelge 4 ve Çizelge 5'te gösterilmektedir. Normal kitosan kullanılarak üretilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri ise Çizelge 6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4 Heterojen katalizörlü geleneksel yöntem ile elde biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri.

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	247	82.33	1.46	155	0.8511	0.119	6.37
2	240	80	1.43	150	0.8514	0.207	6.42
3	246	82	1.51	158	0.9000	0.291	6.93
4	243	81	1.67	157	0.8512	0.120	6.36
5	252	84	1.80	160	0.8515	0.206	6.43
6	245	81.66	1.50	152	0.8999	0.292	6.91
7	242	80.66	1.46	150	0.8756	0.285	6.97

Çizelge 5 Heterojen katalizörlü mikrodalga destekli üretilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri.

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	248	82.66	1.45	157	0.8510	0.120	6.33
2	247	82.33	1.42	152	0.8215	0.205	6.45
3	247	82.33	1.50	159	0.8999	0.295	6.86
4	244	81.33	1.65	157	0.8514	0.121	6.39
5	254	84.66	1.81	159	0.8612	0.207	6.45
6	248	82.66	1.56	155	0.9012	0.293	6.93
7	245	81.66	1.47	154	0.8817	0.287	6.98

Çizelge 6 Normal kitosan kullanılarak elde edilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri (1.Klasik Yöntem ile Üretim, 2.Mikrodalga Destekli Üretim).

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	245	81,66	1,56	152	0,8886	0,295	6,62
2	247	82,33	1,72	167	0,8514	0,282	6,31

Bu çalışmada biyodizel üretimi için kitosan biyopolimeri kataliz görevinde kullanılmıştır. Kitosan doğada en yaygın bulunan biyopolimerdir. Birçok alanda kullanılan kitosanın çevreye bir zararı bulunmamaktadır. Çalışmada farklı yapıdaki aminoasitlerle birlikte kitosanın deastilasyon derecesi sayesinde kitosanın modifikasyonu sağlanarak heterojen

katalizörler tasarlanmıştır. Buradaki amaç üretimde yüksek verimlilik sağlamaktır.

Biyodizel üretiminde, mikrodalga enerjisi ile yapılan esterleşme reaksiyonu, geleneksel ısıtma yönteminden daha yüksek verim sağlamıştır. Mikrodalga cihazı, kısa sürede hızlı ısıtma ve fazla miktarda numune ile çalışma

imkânı sağladığından, geleneksel yöntemle göre daha avantajlıdır.

Viskozite, sıvıların akışkanlara karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Dizel yapıdaki yakıtlar için viskozite, yakıtın yağlanması ve yakıtın yanma odasına püskürtülmesinde önemli bir yere sahiptir. Türkiye’de ulaşım amaçlı kullanılan biyodizel yakıt standardı TS EN 14214 yakıt standardıdır. Çalışmada üretilen biyodizel yakıt numuneleri TS EN 14214 yakıt standardına uyar. Dahası viskozite değeri Amerikan standardı olan ASTM D 6751 yakıt standardına da uyumluluk gösterir.

Yoğunluk, özgül ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Biyodizel yakıtlarda yoğunluk miktarı önemli bir parametredir. Yapılan çalışmada biyodizel örneklerinin yoğunlukları TS EN 14214 yakıt standardına uymaktadır. Yoğunluk değeri $0,86 \text{ gcm}^{-3}$ ile $0,90 \text{ gcm}^{-3}$ arasında olması gerekmektedir. Elde edilen yoğunluk sonuçları bu parametreler arasındadır.

Parlama noktası, dizel yakıtların güvenilirliği açısından önemli bir husustur. Parlama noktasının değeri ne kadar yüksek ise yakıtın taşınabilirlik güvenilirliği de o derece yüksektir. Elde edilen parlama noktası sonuçlarında biyodizel örnekleri TS EN 14214 yakıt standardına ve ASTM D 6751 Amerikan yakıt standardına uymaktadır.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler asidik özellik gösterdiği için, elde edilen biyodizel örneklerinin pH değeri de 0 ile 7 arasında olmalıdır. Bu durum yakıtın asidik özellik taşıdığına göstergesidir. Yakıtlar istenilen pH değerleri arasındadır.

Mısır yağından elde edilen biyodizel numunelerin UV-VIS sonuçlarına bakıldığında absorbans değerleri 0.120 ile 0.300 civarındadır. Bu durum yakıtın absorplama özelliğinin düşük olduğunu ve yakıtın dış etkenlerden fazla etkilenmeden özelliğini koruduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen biyodizel numuneleri güvenli bir şekilde ve uzun süre depo edilebilir.

Kitosanın modifikasyonu ile tasarlanan heterojen katalizörler ile üretilen biyodizel örnekleri, normal kitosan ile üretilen biyodizel örnekleri ile kıyaslandığında; tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretiminde daha yüksek verim sağladığı görülmüştür.

SONUÇ

Enerji, günümüz dünyasında vazgeçilmez unsurlardandır. Türkiye enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil kökenli yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil kökenli yakıtlar hem tükenen kaynaklardır hem de CO₂ salımı yapan enerji kaynaklarıdır. Bu durum çevresel kirliliğe neden olmasının yanı sıra ülkemizi dışa bağımlı hale getirmektedir. Türkiye enerji ihtiyacını alternatif enerji kaynaklarından karşılayarak dışa bağımlılığı azaltabilir. Bu çalışmadaki amaç, alternatif enerji kaynakları sınıfında yer alan biyodizelin yakıt özelliklerini iyileştirmek ve yakıt kalitesi arttırmaktır. Kullanılan yöntemler ile en verimli üretim basamağı araştırılmıştır.

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan biyopolimer kitindir. Kitinin deasetile edilmesiyle kitosan elde edilir. Bu çalışmada kitosan biyopolimeri farklı aminoasitler ile modifiye edilerek katalizör tasarlanmıştır. Elde edilen katalizörler ile üretilen biyodizel örneklerinin yakıt kalitesinde iyileşme görülmüştür. Ve elde edilen katalizörler geliştirilerek biyoyakıt alanında yeni bir çalışma zemini oluşturabilecek potansiyel sağlamaktadır. Oluşturulan katalizörler çevreye duyarlı özellikte olduğu için çevre dostu yakıt olarak sınıflandırılabilir.

Türkiye’de kullanılan ulaşım amaçlı biyodizel TS EN 14214 yakıt standardının verileri incelendiğinde üretilen biyodizel yakıtlarının viskozite değerleri, yoğunluk değerleri, parlama noktası değerleri standarda uygundur. Sonuç olarak tasarlanan katalizörlerle transesterifikasyon reaksiyonu kullanılarak klasik yöntemlerle ve mikrodalga destekli üretilen yakıtların kalitesinde iyileşme görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından, KLÜBAP-088 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bashir M A, Thiri M, Yang X, Yang Y, Safdar A M, 2018. Purification of biodiesel via pre-washing of transesterified waste oil to produce less contaminated wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 180: 466-471.
- Behçet R, Aydın S, Çakmak A, 2012. Bitkisel ve Hayvansal Atık Yağlardan Üretilen Biyodizellerin Tek Silindirli Bir Dizel Motorda Yakıt Olarak Kullanılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(4), 55–62.
- Chaudhary A, Gupta A, Kumar S, Kumar R, 2019. Pool fires of jatropa biodiesel and their blends with petroleum diesel. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 101: 175–185.
- Ghorbani A, Bazooyar B, 2012. Optimization of the combustion of SOME (soybean oil methyl ester), B5, B10, B20 and petrodiesel in a semi industrial boiler. *Energy*, 44(1): 217–227.
- He B, Shao Y, Liang M, Li J, Cheng Y, 2015. Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan. *Fuel*, 159: 33–39.
- İlkılıç C, Çılgın E, 2014. The effect of cottonseed oil methyl ester on the performance and exhaust emissions of a diesel engine. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(4): 75–85.
- Keera S T, El Sabagh S M, Taman A R, 2018. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4): 979-984.
- Kumaravel S T, Murugesan A, Kumaravel A, 2016. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60: 1678–1685.
- Ma Y, Wang Q, Sun X, Wu C., Gao Z, 2017. Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst. *Renewable Energy*, 107: 522-530.
- Mohadesi M, Aghel B, Maleki M, Ansari A, 2019. Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor. *Renewable Energy*, 136: 677-682.
- Mutlubaş H, Özdemir Z Ö, 2016. Biyodizel Üretim Yöntemleri ve Çevresel Etkileri. *Kırklareli University Journal of Engineering and Science*, 2(2): 129–143.
- Oğuz H, Ögüt H, Gökkoğan O, 2012. Türkiye Tarım Havzaları Üretim ve Destekleme Modelinin Biyodizel Sektörüne Etkisinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2): 77–84.
- Ott L S, Riddell M M, O'Neill E L, Carini G S, 2018. From orchids to biodiesel: Coco coir as an effective drywash material for biodiesel fuel. *Fuel Processing Technology*, 176: 1-6.
- Özdemir Z Ö, 2014. Kitin , kitosann fonksiyonel özellikleri ve kullanım alanları. *Türkiye Kimya Derneği*, (October 2014), 104–117.
- Sahar, Sadaf S, Iqbal J, Ullah I, Bhatti H N, Nouren S, Rehman H, Nisar J, Iqbal M, 2018. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel, 41: 220-226.
- Samad A T P, Putri D N, Perdani M S, Utami T S, Arbianti R, Hermansyah H, 2018. Design of portable biodiesel plant from waste cooking oil. *Energy Procedia*, 153: 263–268.
- Tercini A C B, Pinesi M, Cyntia C G, Sequinel R, Hatanaka R R, de Oliveira J E, Flumignan D L, 2018. Ultrafast gas chromatographic method for quantitative determination of total FAMES in biodiesel: An analysis of 90 s. *Fuel*, 222: 792-799.
- Vicente G, Carrero A, Rodríguez R, del Peso G L, 2017. Heterogeneous-catalysed direct transformation of microalga biomass into Biodiesel-Grade FAMES. *Fuel*, 200: 590-598.
- Vinoth Arul Raj J, Bharathiraja B, Vijayakumar B, Arokiyaraj S, Iyyappan J, Praveen Kumar R, 2019. Biodiesel production from microalgae *Nannochloropsis oculata* using heterogeneous Poly Ethylene Glycol (PEG) encapsulated ZnOMn²⁺ nanocatalyst. *Bioresource Technology*, 282: 348-352.

CuO-grafen Nanokompozitlerinde Etanol Elektrokoksidasyonu

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada Au elektrot yüzeyinde CuO-grafen (CuO/G) nanokompozitlerinin tek aşamalı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. CuO/G yapılarının analitik karakterizasyonu için XRD ve EDS teknikleri kullanılmıştır. Morfolojik karakterizasyonu ise SEM kullanılarak yapılmıştır. CuO/G kompozitlerinin etanol elektro-oksidasyon reaksiyonunda elektrokatalizör olarak kullanımı incelenmiş ve dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak katalitik özellikleri araştırılmıştır. Etanol oksidasyonu için en yüksek akım yoğunluğu CuO/G kompozitinde elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozit filmin yakıt hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CuO, etanol elektro-oksidasyonu, grafen kompozit

Electro-oxidation of Ethanol on CuO-graphene Nanocomposites

ABSTRACT: In this study, electrochemical deposition of CuO-graphene (CuO/G) nanocomposites on Au electrode was performed via one-pot electrochemical deposition technique. XRD and EDS techniques were used to for analytical characterization of CuO/G films. Then, morphological characterization of composite was carried out by SEM. The Au-CuO/G electrode was examined as an electrocatalyst for ethanol electro-oxidation reaction and properties of electrocatalyst was investigated by using cyclic voltammetry. The highest current density for ethanol electro-oxidation was determined at CuO/G modified electrode. Also, as-prepared CuO/G nanocomposites can be used to as electrode in fuel cell applications.

Keywords: CuO, electro-oxidation of ethanol, graphene composite

¹Hülya ÖZTÜRK DOĞAN (Orcid ID: 0000-0002-4072-7744), Atatürk ÜniversitesiErzurum Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi Programı, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hülya ÖZTÜRK DOĞAN, e-mail: hdogan@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak enerji ihtiyacı da her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacın karşılanması adına, en yaygın kullanılan kaynak fosil yakıtlardır. Fosil yakıtların azalmasından dolayı yenilebilir kaynak arayışı son yılların en çok araştırılan konularıdır (Hu ve ark., 2011; Kamarudin ve ark., 2013). H₂, etanol, metanol, doğalgaz, vb. gibi farklı yakıt kaynaklarının kullanımına imkân sağlaması ve çevresel zararının en az olmasından dolayı yakıt hücreleri en büyük alternatif kaynak durumundadır (İçingür ve Kireç, 2011; Yılmaz ve Şevik, 2017). Yakıt materyalleri arasında etanol; yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, düşük sıcaklıklarda (<100°C) çalışabilmeye imkân vermesi, depolamada sorun oluşturmaması, mısır, melas gibi biyoyakıtlardan kolaylıkla elde edilebilmesi ve metanole göre toksik olmaması açısından avantajlıdır (Li ve ark., 2011; Awasthi ve Singh, 2013).

Yakıt hücrelerinde kullanılan anot materyali (elektrokatalizör) etanolün; asetik asit, asetat ve CO gibi ara ürünler olmaksızın tamamen CO₂ ve H₂O'ya parçalanmasını sağlayabilmelidir (Nagaraju ve ark., 2014; Rao ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014; Julkapli ve Bagheri, 2015). Bu amaçla en yaygın kullanılan Pt elektrottur (Zhou ve ark., 2004). Pt elektrodun maliyeti yüksektir ve elektrot yüzeyi ara ürün olarak oluşan CO ile kolayca zehirlenebilmektedir (Koçak ve ark., 2011). Bu durumu engellemek için Pt'e alternatif olacak yeni elektrot malzemeleri tasarlanmaktadır (Koper, 2011; Begum ve ark., 2017). Bu çalışma kapsamında Pt katalizöre alternatif, yüksek performanslı, yüksek CO₂ dönüşüm verimine sahip ve nispeten daha ucuz CuO/grafen (CuO/G) elektrokatalizörlerinin sentezi amaçlanmıştır. Literatürde mevcut olmayan CuO/G kompoziti ile yapılan bu çalışmada, etanolün elektrokoksasyonu için katalitik özellikleri iyileştirilmiş elektrokatalizör materyalinin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir. Bu araştırmanın sonuçlarının günümüzün başlıca sorunlarından birisi olan

enerji konusundaki eksikliğin giderilmesini sağlayarak, enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için önemli bir katkı sunması beklenmektedir.

Son yılların parlayan yıldızı olarak bilinen grafen, üstün elektronik, optik ve mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra, kolaylıkla kompozit oluşturması ve kompozit malzemede de sahip olduğu özellikleri sergilemesinden dolayı oldukça fazla çalışmada araştırma konusu olmuştur (Luo ve ark., 2013; Hu ve Liu, 2015; Gusain ve ark., 2016). Literatürde grafen ve grafen tabanlı kompozitler enerji dönüşüm ve depolama uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmuştur (Pan ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2015; Soundaram ve ark., 2015; Yue ve ark., 2015; Gusain ve ark., 2016).

Cu metalinin hava ortamında oksidasyonunda, bakırın farklı yükseltgenme basamağında bulunmasına bağlı olarak bakır (I) oksit (Cu₂O) ve bakır (II) oksit (CuO) bileşikleri oluşur. Farklı oksit yapıları olan CuO ve Cu₂O, fotoelektrokatalizör (Pan ve ark., 2013; Yue ve ark., 2015; Gusain ve ark., 2016), gaz sensörü (Zhang ve ark., 2006; Katoch ve ark., 2015), elektrokromik aygıt (Garuthara ve Siripala, 2006; Zhao ve ark., 2015), süperkapasitör (Luo ve ark., 2013; Park ve Han, 2014; Fan ve ark., 2015), güneş hücrelerinde elektrot materyali (Sharma ve ark., 2015; Soundaram ve ark., 2015), lityum-iyon bataryalarda anot elektrot (Hu ve Liu, 2015; Wang ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016) ile amperometrik glukoz ve hidrojen peroksit biyosensörü (Gao ve Liu, 2015; Li ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2015) gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. Su, glukoz, nitrit, askorbik asit ve hidrazinin elektrokoksasyonunda CuO'in elektrokatalizör olduğu çalışmalar da literatürde mevcuttur (Yang ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014; Ma ve ark., 2015; Liu ve ark., 2015).

Bu çalışmada Au elektrodun yüzeyi tek basamakta elektrokimyasal teknik kullanılarak CuO/G nanokompozitleri ile modifiye edilmiş ve sentezlenen elektrodun alkali ortamda etanol

elektrokoksasyonunda elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir. Ek olarak etanol konsantrasyonu ve tarama hızının oksidasyon akım yoğunluğuna etkisi voltametrik teknik kullanılarak incelenmiş; farklı elektrotların etanol oksidasyonundaki kararlılıkları ise kronoamperomogram eğrileri ile karşılaştırılmıştır.

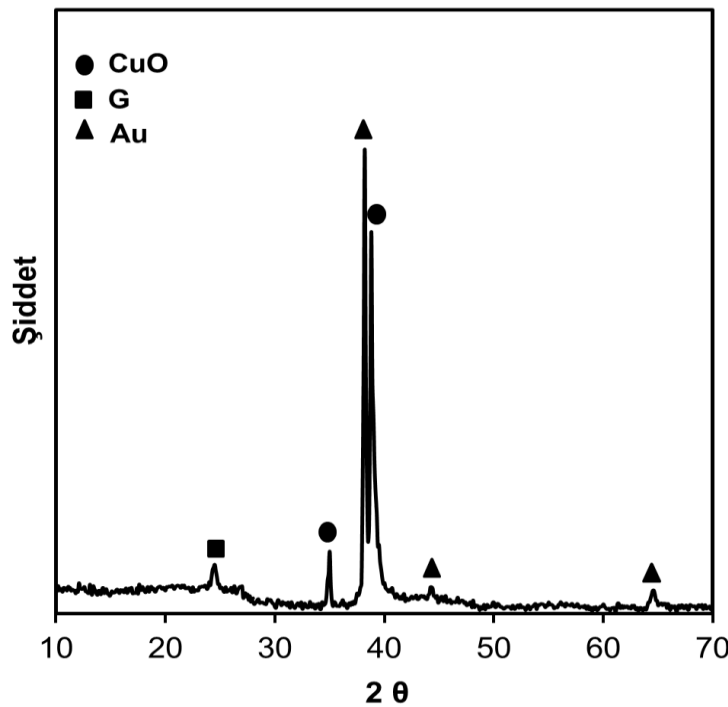
MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından alınan bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grafen oksit (GO) süspansiyonu, sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum hidroksit (NaOH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve potasyum nitrat (KNO_3) kimyasalları kullanıldı. Elektrokimyasal sentez çözeltisi hazırlanırken 10 mM $\text{CuSO}_4 + 0.1$ M Na_2SO_4 çözeltisi GO/0.1 M KNO_3 (1 mg/10 mL) ile eşit hacimde karıştırıldı. Elektrokimyasal depozisyon hücre hacmi 10 mL olarak sabit tutuldu. GO ve metal iyonlarını içeren çözeltiye metal veya metal oksit-grafen kompozitlerinin doğrudan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezine yönelik literatürde daha önce gerçekleştirilen başarılı çalışmalarımız

bulunmaktadır (ÖztürkDoğan ve ark., 2018; ÖztürkDoğan ve ark., 2019a; ÖztürkDoğan ve ark., 2019b, Urhan ve Demir, 2019). CuO/G elektrotların elektrokimyasal sentezi BAS 100B model potansiyostat cihazı kullanılarak; Au çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl/3.5 M KCl referans elektrodu bulunduran bölünmemiş 3 elektrotlu hücrede gerçekleştirildi. Kompozit film oluşumunda Cu^{2+} ve GO içeren karışım çözeltisinden sabit akış hızında (5 mL dak^{-1}) oksijen gazı geçirildi ve -600 mV sabit potansiyelde 1 dakika süreyle depozisyon yapıldı. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar için Cu-K α kaynaklı ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları cihazı, JSM-840 marka SEM cihazı ve SEM sistem ile birleştirilmiş EDS ekipmanı kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

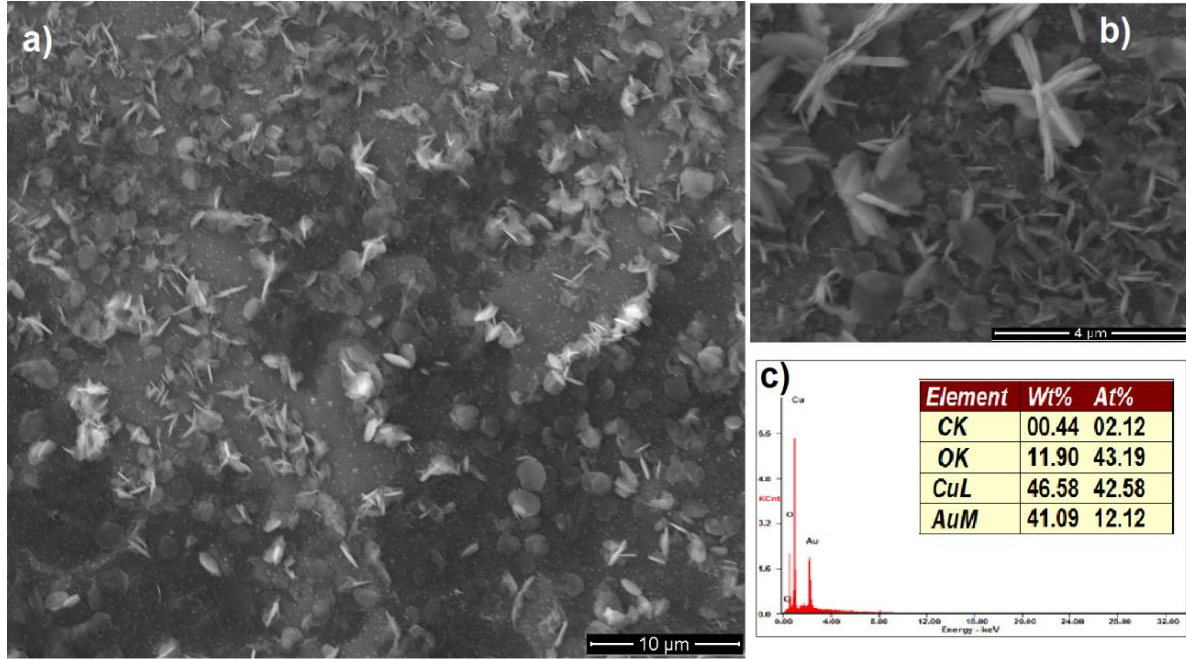
Tek aşamalı (one-pot) elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak Au elektrot yüzeyinde sentezlenen CuO/G filmlerinin yapısal karakterizasyonunda XRD spektrumu alınmış ve kaydedilen spektrum Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Au-CuO/G elektrodunun XRD spektrumu

XRD spektrumunda; temel pikler olarak grafendeki C(002) yapısından kaynaklanan $2\theta=25^\circ$ 'de kırınım piki ile CuO'in monoklinik kristal fazından ileri gelen $2\theta=35.6^\circ$ 'de (002) ve $2\theta=38.8^\circ$ 'de (111) kristallerine ait kırınım pikleri

elde edilmiştir. Au elektrottan kaynaklanan piklerin dışında herhangi bir pik gözlenmemesi ve keskin pik yapısının bulunması, kompozit filmde kristalize safsızlıkların olmadığı anlamına gelmektedir.

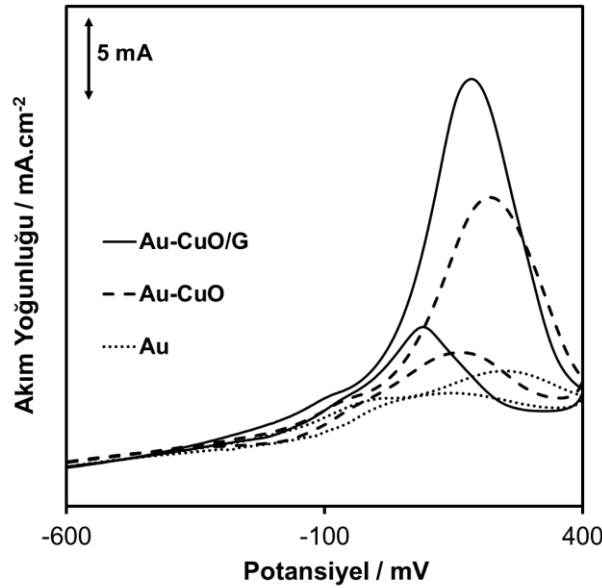


Şekil 2. Au-CuO/G elektrodunun (a) büyük boyutlu ve (b) yüksek büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve (c) EDS spektrumu

Oldukça düz ve tanımlı bir yüzeye sahip olan Au elektrotta CuO/G kompozit film deposisyonunun morfolojik olarak karakterizasyonunu için SEM analizi yapılmıştır (Şekil 2.a ve b). Büyüt ölçekli SEM görüntüsünde (Şekil 2.a), karanlık ve aydınlık bölge olmak üzere iki farklı depozit görülmektedir. Karanlık bölge grafen yapısından aydınlık bölge ise CuO yapısından kaynaklanmaktadır. Yani Au elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak hem grafen hem de CuO deposisyonu gerçekleşmiştir. Yüksek büyütme oranında alınan SEM görüntüsünde (Şekil 2.b) ise CuO yapılarının başlangıç aşamalarda palet yapısında olduğu ve sonrasında bu paletlerin büyümesi ile çiçek görünümünü aldığı gözlenmiştir. Elementel bileşimin belirlenmesi amacıyla kompozit malzemenin

EDS spektrumu alınmış (Şekil 2.c) ve bu spektrumda Au, C, O ve Cu elementlerinden başka herhangi bir pik tespit edilmemiştir. EDS analiz sayesinde elementel boyutta saf kompozit yapısının sentezlendiği ve özellikle Cu ile O elementlerinin oranları kullanılarak (sırasıyla %42.58 ve %43.19) 1:1 stokiyometriye sahip CuO bileşiğinin oluştuğu desteklemiştir.

Yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilen kompozit filmin etanol yakıt hücresinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğini test etmek amacıyla voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1 M C₂H₅OH/0.5 M NaOH çözeltisinde Au, CuO ve CuO/G elektrotların dönüşümlü voltamogramları Şekil 3'te karşılaştırılmıştır.

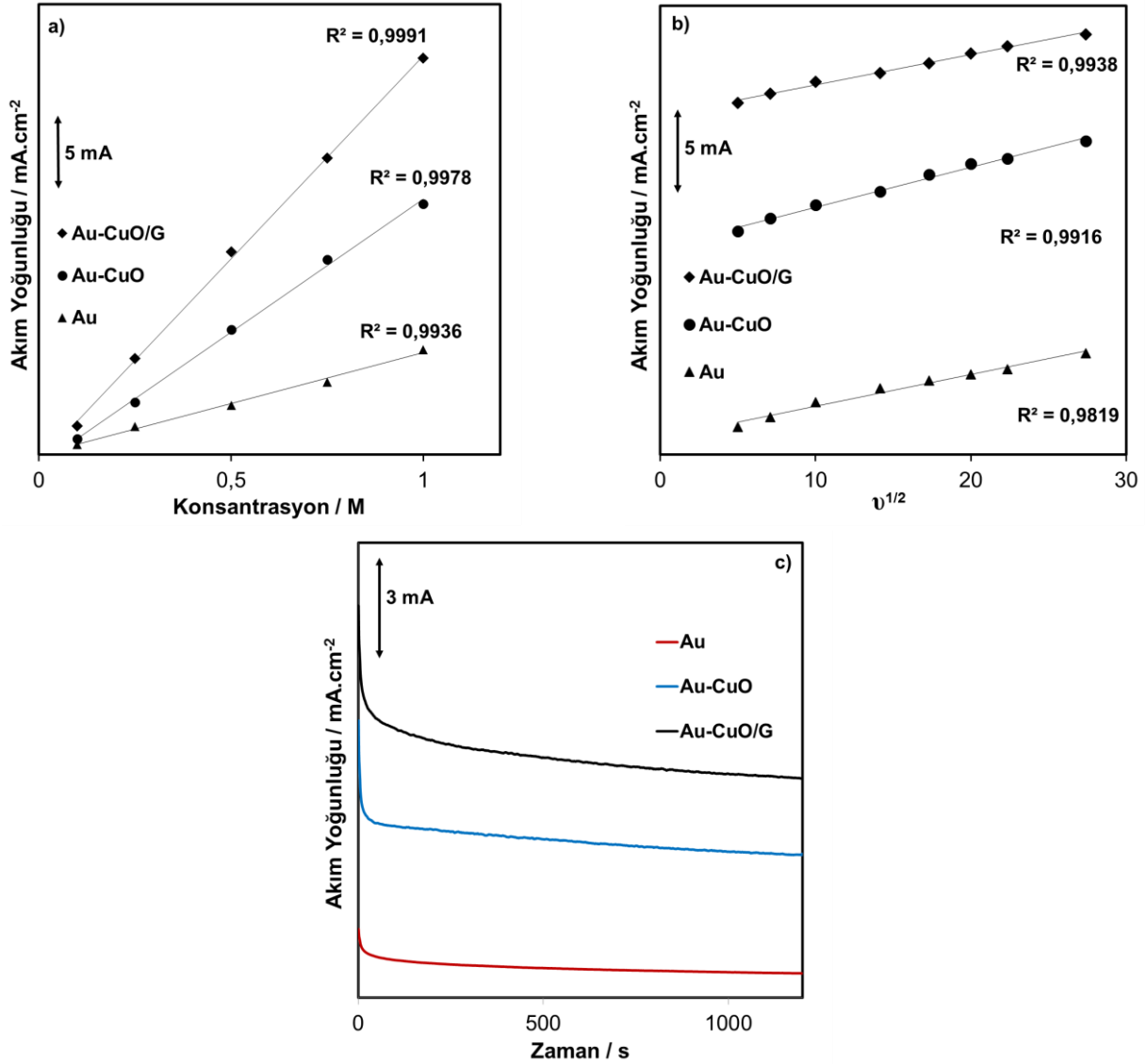


Şekil 3. 1M C₂H₅OH/0.5 M NaOH çözeltisinde Au, CuO ve CuO/G elektrotların dönüşümlü voltamogramları ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Etanol oksidasyonu için alınan voltamogramlarda anodik taramada geniş bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Bütün elektrotlar için -100 mV ile +400 mV potansiyel bölgesindeki anodik pik etanolün elektrooksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Etanol oksidasyonuna ait pik potansiyel değerleri karşılaştırıldığında; en düşük potansiyel CuO/G elektrotta ($\sim +180 \text{ mV}$) kaydedilmiştir. Bu potansiyel değeri modifiye edilmemiş elektrottan yaklaşık 90 mV, CuO elektrottan ise yaklaşık 50 mV daha pozitifdir. Bu durum etanol oksidasyonunun CuO/G elektrotta daha az enerji ile gerçekleştirilebildiğini ifade etmektedir. Yine farklı elektrotlar için farklı akım yoğunlukları sergilenmiştir. En yüksek etanol oksidasyon akım yoğunluğu CuO/G kompozit elektrotta ($\sim 20.6 \text{ mA.cm}^{-2}$) okunmuştur. Akım yoğunluğu olarak CuO/G elektrot, Au ve CuO elektrotlarla karşılaştırıldığında sırası ile 7 ve 1.7 kat daha yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Daha yüksek akım yoğunluğunun grafen tabakaları ile CuO çiçekleri arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı ve kompozit malzemenin etanol yakıt hücreleri için daha iyi bir elektrokatalizör olduğu söylenebilir. Etanol ortamında kaydedilen

voltamogramlarda (Şekil 3) katodik taramada geri dönüş yönünde oksidasyon piki gözlenmiştir. Geri yöndeki oksidasyon pikinin etanolün oksidasyonu esnasında tam oksitlenme olmamasından kaynaklanan CO ara ürünün CO₂'e oksidasyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Dursun ve ark., 2011; Cherevko ve ark., 2012; Pandey ve Lakshminarayanan, 2012). Geri yönlü taramadaki bu pikin büyük olması sentezlenen elektrokatalizörün CO ile daha az zehirlenmeye maruz kaldığını göstermektedir. Voltametik olarak karşılaştırıldığında CuO/G kompoziti hem anodik hem de katodik yönde elektrokatalizör davranışlarının iyileştirilmesinde Au ile CuO'e kıyasla katalitik özelliklerini geliştirmiş ve pozitif katkı sağlamıştır.

Etanol yakıt hücrelerinde düşük etanol konsantrasyonları için yüksek akım değeri elde edebilmek oldukça önemlidir. Bu amaçla etanol konsantrasyonuna karşı farklı elektrotlarda kaydedilen pik akım yoğunluğundaki değişim Şekil 4.a'da karşılaştırılmıştır. Aynı konsantrasyon değeri için en yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ile en yüksek akım yoğunluğu CuO/G elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 4. 0.5 M NaOH çözeltisinde farklı elektrotlar için a) etanol konsantrasyonu-pik akım yoğunluğu, b) tarama hızı-pik akım yoğunluğu ve c) pik akım yoğunluğu-zaman grafikleri

Ek olarak etanolün yüzeye geliş mekanizmasının tespit edilmesi amacıyla tarama hızının kareköküne karşılık farklı elektrotlar için oksidasyon pik akım yoğunluğu grafiği çizilmiştir (Şekil 4.b). Tarama hızının kareköküne bağlı olarak pik akımında gözlenen doğrusal değişim etanolün elektrokoksasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ifade eder (Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak belirlenmiştir). Elektrokatalizörün etanol ortamındaki stabilitesinin kontrolü amacıyla kronoamperometrik çalışma yapılmıştır. Her bir elektrodun etanol oksidasyonunda sergilediği maksimum pik potansiyel değerinde, akımın zamana göre değişimi incelenmiştir (Şekil 4.c).

Farklı elektrotlar için alınan kronoamperogramlar karşılaştırıldığında; 1200 s sürede en fazla akım yoğunluğu CuO/G kompozit elektrotta elde edilmiştir. Bu durum kompozit elektrodun etanol ortamında uzun süreli stabilitesinin daha iyi olduğunu ifade etmektedir.

SONUÇ

Özetle bu çalışmada Au elektrotta elektrokimyasal tek basamaklı depozisyon tekniği kullanılarak CuO/G kompozit filmleri başarıyla sentezlenmiş ve kompozit malzemenin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Yapısal analizde CuO ve grafenden kaynaklı C pikleri gözlenmiş; morfolojik olarak

ise grafenin kıvrımsı yapısına ek olarak CuO çiçekleri tespit edilmiştir. Sentezlenen CuO/G kompozit elektrot etanolün elektro-oksidasyon reaksiyonunda kullanılmış ve kompozit elektrot Au ve CuO elektrotlarla karşılaştırıldığında hem pik potansiyeli hem de pik akım yoğunluğu olarak daha üstün elektrokatalitik etki sergilemiştir. Bu durum CuO/G elektrodun geleceğin alternatif enerji kaynaklarında enerji depolama ve enerji dönüşüm uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir.

KAYNAKLAR

- Awasthi R, Singh RN, 2013. Graphene-supported Pd-Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity. *Carbon*, 51: 282–289.
- Begum H, Ahmed MS, Jeon S, 2017. Highly efficient dual active palladium nanonetwork electrocatalyst for ethanol oxidation and hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9: 39303–39311.
- Cherevko S, Kulyk N, Chung CH, 2012. Utilization of surface active sites on gold in preparation of highly reactive interfaces for alcohols electrooxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 69: 190–196.
- Dursun Z, Karabiberoglu SU, Gelmez B, Basaran A, 2011. Electrocatalytic oxidation of ethanol on various metal ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution. *Turk. J. Chem.*, 35: 349–359.
- Fan Y, Liu PF, Yang ZJ, 2015. CuO nanoparticles supported on carbon microspheres as electrode material for supercapacitors. *Ionics*, 21: 185–190.
- Gao P, Liu D, 2015. Petal-like CuO nanostructures prepared by a simple wet chemical method, and their application to non-enzymatic amperometric determination of hydrogen peroxide. *Microchim. Acta*, 182: 1231–1239.
- Garuthara R, Siripala W, 2006. Photoluminescence characterization of polycrystalline n-type Cu₂O films. *J. Lumin.*, 121: 173–178.
- Gusain R, Kumar P, Sharma OP, Jain SL, Khatri OP, 2016. Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*, 181: 352–362.
- Hu Y, Zhang H, Wu P, Zhang H, Zhou B, Cai C, 2011. Bimetallic Pt-Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 4083-4094.
- Hu Z, Liu H, 2015. Three-dimensional CuO microflowers as anode materials for Li-ion batteries. *Ceram. Int.*, 41: 8257–8260.
- İçingür Y, Kireç L, 2011. Bir polimer elektrolit membran yakıt pilinde kullanılmak üzere gaz akış plakaları tasarımı ve denemesi, *Politeknik Dergisi*, 14: 31-37.
- Julkapli NM, Bagheri S, 2015. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40: 948–979.
- Kamarudin MZF, Kamarudin SK, Masdar MS, Daud WRW, 2013. Review: direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38: 9438–9453.
- Katoch A, Choi SW, Kim JH, Lee JH, Lee JS, Kim SS, 2015. Importance of the nanograin size on the H₂S-sensing properties of ZnO-CuO composite nanofibers. *Sens. Actuators B*, 214: 111–116.
- Koçak S, Dursun Z, Ertaş FN, 2011. Electrocatalytic oxidation of methanol at Pd and Pt ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution. *Turk. J. Chem.*, 35: 711–722.
- Koper MTM, 2011. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale*, 3: 2054–2073.
- Li G, Jianga L, Jianga Q, Wang S, Sun G, 2011. Preparation and characterization of PdxAg_y/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 56: 7703–7711.
- Li Y, Zhong Y, Zhang Y, Weng W, Li S, 2015. Carbon quantum dots/octahedral Cu₂O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor. *Sens. Actuators B*, 206: 735–743.
- Liu X, Cui S, Sun Z, Du P, 2015. Copper oxide nanomaterials synthesized from simple copper salts as active catalysts for electrocatalytic water oxidation. *Electrochim. Acta*, 160: 202–208.
- Luo D, Li Y, Liu J, Feng H, Qian D, Peng S, Jiang J, Liu Y, 2013. One-step solution-phase synthesis of a novel RGO-Cu₂O-TiO₂ ternary nanocomposite with excellent cycling stability for supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 581: 303–307.
- Ma Y, Li H, Wang R, Wang H, Lv W, Ji S, 2015. Ultrathin willow-like CuO nanoflakes as an efficient catalyst for electro-oxidation of hydrazine. *J. Power Sources*, 289: 22–25.
- Nagaraju DH, Devaraj S, Balaya P, 2014. Palladium nanoparticles anchored on graphene nanosheets: methanol, ethanol oxidation reactions and their kinetic studies. *Mater. Res., Bull.* 60: 150–157.

- ÖztürkDoğan H, Öznülür T, Demir Ü, 2018. Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, 235: 56-65.
- ÖztürkDoğan H, Urhan BK, Öznülür T, Demir Ü, 2019a. One-pot electrochemical synthesis of lead oxide-electrochemically reduced graphene oxide nanostructures and their electrocatalytic applications. *IEEE Sensors Journal*, 19: 4781-4788.
- ÖztürkDoğan H, Eryiğit M, Temur E, Özer TÖ, 2019b. Electrochemical fabrication of Prussian blue nanocube-decorated electroreduced graphene oxide for amperometric sensing of NADH. *Electroanalysis*, 31: 905–912.
- Pan L, Tang J, Wang F, 2013. Facile synthesis of nanoscaled α -Fe₂O₃, CuO and CuO/Fe₂O₃ hybrid oxides and their electrocatalytic and photocatalytic properties. *Cent. Eur. J. Chem.*, 11: 763–773.
- Pandey RK, Lakshminarayanan V, 2012. Ethanol electrocatalysis on gold and conducting polymer nanocomposites: a study of the kinetic parameters. *Appl. Catal. B Environ.*, 125: 271–281.
- Park H, Han TH, 2014. Facile hybridization of graphene oxide and Cu₂O for high-performance electrochemical supercapacitors. *Macromol. Res.*, 22: 809–812.
- Rao L, Jiang YX, Zhang BW, You LX, Li ZH, Sun SG, 2014. Electrocatalytic oxidation of ethanol, *Prog. Chem.*, 26: 727–736.
- Sharma JK, Akhtar MS, Ameen S, Srivastava P, Singh G, 2015. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. *J. Alloys Compd.*, 632: 321–325.
- Soundaram N, Chandramohan R, Valanarasu S, Thomas R, Kathalingam A, 2015. Studies on SILAR deposited Cu₂O and ZnO films for solar cell applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 26: 5030–5036.
- Urhan BK, Demir Ü, 2019. Electrochemical fabrication of Ni or Ni(OH)₂@Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 302: 109-118.
- Wang C, Liu J, Huang X, Wang H, Zheng Y, Lin L, Wang S, Chen S, Jin Y, 2014. Cupric oxide nanowires assembled by nanoparticles in situ with enhancing electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *Appl. Surf. Sci.*, 292: 291–296.
- Wang J, Zhao F, Cao J, Liu Y, Wang B, 2015. Enhanced electrochemical performance of Cu₂O-modified Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion batteries. *Ionics*, 21: 2155–2160.
- Wang L, Li Q, Zhan T, Xu Q, 2014. A review of Pd-based electrocatalyst for the ethanol oxidation reaction in alkaline medium. *Adv. Mater. Res. Energy Dev.*, 860–863: 826–830.
- Yang YJ, Li W, Chen X, 2012. Highly enhanced electrocatalytic oxidation of glucose on Cu(OH)₂/CuO nanotube arrays modified copper electrode. *J. Solid State Electrochem.*, 16: 2877–2881.
- Yılmaz A, Şevik S, 2017. Sodyum borhidür (NaBH₄) destekli bir hidrojen/hava PEM yakıt hücresi ile elektrik üretiminin deneysel analizi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7:216-227.
- Yue GH, Zhang Y, Zhang XQ, Wang CG, Zhao YC, Peng DL, 2015. Synthesis of Cu₂O mesocrystal and its application in photocatalysis. *Appl. Phys. A*, 118: 763–767.
- Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, Li Y, 2006. Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem. Mater.*, 18: 867–871.
- Zhang J, Ma J, Zhang S, Wang W, Chen Z, 2015. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sens. Actuators B*, 211: 385–391.
- Zhang X, Hu Y, Zhu D, Xie A, Shen Y, 2016. A novel porous CuO nanorod/rGO composite as a high stability anode material for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 42: 1833–1839.
- Zhao X, Wang P, Yan Z, Ren N, 2015. Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Opt. Mater.*, 42: 544–547.
- Zhao Y, Song X, Yin Z, Song Q, 2013. One-step self-assembled synthesis of CuO with tunable hierarchical structures and their electrocatalytic properties for nitrite oxidation in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 396: 29–38.
- Zhou WJ, Li, WZ, Song, SQ, 2004. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 131: 217-218.

Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Üç Farklı İlin Üzümlerinin GC-FID Metoduyla Yağ Asitlerinin Karşılaştırılması

Adil UMAZ^{1*} Muhammed GÜNGÖREN¹ Mehmet Fırat BARAN¹ Mehmet. Nuri ATALAR²

ÖZET: Bu çalışmada Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep kuru üzümünün yağ asit düzeyleri belirlendi. Mardin kuru üzümünün yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 49.60, Σ MUFA % 29.61, Σ USFA % 79.21 ve Σ SFA % 22.02 olarak, Diyarbakır kuru üzümünün yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 22.80, Σ MUFA % 37.72, Σ USFA % 60.58, Σ SFA % 40.45 ve Gaziantep kuru üzümünün yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 44.77, Σ MUFA % 27.34, Σ USFA % 72.12, Σ SFA % 28.62 olarak tespit edildi. Mardin ve Gaziantep kuru üzümünün linoleik asit (18:2n6c) düzeyi yüksek çıkarken Diyarbakır kuru üzümünün oleik asit (18:1n9c) ve palmitik asit (16:0) düzeylerinin yüksek çıktığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kuru üzüm, Yağ asidi ve GC-FID

Comparison of Fatty Acids by GC-FID Method of Grapes of Three Different Provinces in Southeastern Anatolia Region

ABSTRACT: In this study, fatty acid levels of Mardin, Diyarbakır and Gaziantep raisins were determined. Fatty acid levels of Mardin raisins Σ PUFA 49.60%, Σ MUFA 29.61%, Σ USFA 79.21%, Σ SFA 22.02%, fatty acid levels of Diyarbakır raisins Σ PUFA 22.80%, Σ MUFA 37.72%, Σ USFA 60.58%, Σ SFA 40.45% and fatty acid the levels of Gaziantep raisins Σ PUFA 44.77%, Σ MUFA 27.34%, Σ USFA 72.12% and Σ SFA 28.62% were determined. While levels of linoleic acid (18: 2n6c) of Mardin and Gaziantep raisins were high, Diyarbakır raisins levels oleic acid (18: 1n9c) and palmitic acid (16: 0) was observed to be high.

Keywords: Raisins, fatty acid and GC-FID

¹ Adil UMAZ (Orcid ID: 0000-0003-2438-5454), Muhammed GÜNGÖREN (Orcid ID: 0000-0002-3122-7086), Mehmet Fırat BARAN (Orcid ID: 0000-0001-8133-6670), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Mardin, Türkiye

² M. 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

Üzümler, dünyanın en büyük meyve mahsulleri olarak kabul edilen *Vitaceae* ailesinin üyesi olup dünya çapında 10.000'den fazla çeşidiyle insanlığın bildiği en eski yiyecekler arasındadır (Lopes ve ark., 2014; Yalcin ve ark., 2017).

Dünya çapındaki üzüm üretimi 75 milyon ton iken bunun yaklaşık 21 milyon tonu sofralık üzümdür (Aubert ve Chalot, 2018). Üzüm (*Vitis vinifera L.*) şarap üretiminin yanı sıra taze meyve, meyve suyu veya kurutulmuş gıda olarak kullanılır. Üzüm türleri, hem taze meyve hem de işlenmiş meyve pazarlarında ekonomik öneme sahiptir (Ovcharova ve ark., 2014; Al Juhaimi ve ark., 2017).

Üzüm çekirdek yağ içeriği, kuru ağırlığının % 10-16'sı olmasına rağmen, üzüm çeşidine bağlı olarak değişir (Luque-Rodríguez ve ark., 2005). Üzüm çekirdek bileşimleri temel olarak % 40 lif, % 16 esansiyel yağ, % 11 protein, % 7 tanenler gibi kompleks fenolik bileşiklerin yanı sıra şeker ve mineraller gibi diğer maddeleri içerir (Rubio ve ark., 2018). Üzüm çekirdek yağı, diğer zengin yağ çekirdekleri ile karşılaştırıldığında, tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) ve çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) bakımından zengin olan trigliseritlerden oluşur. Üzüm çekirdek yağı özellikle oleik asit (18:1) ve linoleik asit (18:2) gibi yüksek moleküllü doymamış yağ asitlerini içerir. Ayrıca eser miktarda linolenik asit (18:3) ve palmitoleik asit (16:1) de bulunurken aynı zamanda α -tokoferol (E vitamini) bakımından da zengindir (Agostini ve ark., 2012; Yalcin ve ark., 2017). Buna ek olarak, linoleik asit yağ oranı ayçiçeği çekirdeğinde % 60-62, mısırdaki % 52, zeytinde % 9-15, soya fasulyesinde % 54, pamukta % 53, kanolada % 22 ve hurmada % 9 iken üzüm çekirdeğinde ise % 72-76'yla en yüksek linoleik asit yağ içeriğine sahiptir (Agostini ve ark., 2012). Üzümlerin faydaları, çoğunlukla tohumlarda bulunan çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) ile ilişkilidir. (Lachman ve ark., 2015). Üzüm

çekirdek yağı gıdalarda; salata sosları, turşular ve aroma yağların hazırlanmasında, kozmetikte; masaj yağı, güneş yanığı giderme losyonu, saç ürünleri ve el kremlerinde, eczacılıkta ve tıpta olmak üzere birçok kullanımı vardır (Lopes ve ark., 2014).

Üzümler antiinflamatuvar, antiarteriojenik, antimikrobiyal, antioksidan, antialerjenik ve antitromboz gibi farmakolojik özelliklere de sahiptir (Lopes ve ark., 2014). Gaz kromatografisinde (GC), yağ asidi analizi genellikle bu bileşikleri çeşitli esterleştirme metotları kullanarak metil ester türevleri haline (FAME) dönüştürerek gerçekleştirilir. Geleneksel olarak, FAME'leri hazırlamak için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar baz veya asit katalizli esterleştirme; eter çözeltisi, bor triklorür ya da bor trifluorürde diazometan ile metilasyon yöntemleridir.

Ek olarak, trimetilsülfonyumhidroksit veya tetrametilamonyum hidroksit ile metilasyon, tert-bütildimetilsilil veya dimetiloksazolidin ile türevlendirme gibi başka yöntemler de kullanılmaktadır (Yurchenko ve ark., 2016).

Güneydoğu Anadolu bölgesinde yoğun olarak üzüm yetiştiriciliği yapılmaktadır. Bu bölgede üzümler cevizli sucuk, pestil, pekmez, üzüm kesmesi, sirke, şarap, yaş üzüm meyvesi ve kurutulmuş şekilde kuru yemiş olarak kullanılmaktadır. Üzüm yetiştiriciliği Güneydoğu Anadolu bölgesinin ekonomisine katkıda bulunmaktadır.

Bu çalışmada Güneydoğu Anadolu bölgesinin 3 farklı ilinden alınan üzüm örneklerinin GC-FID yöntemiyle yağ asitleri belirlenmiş olup bu illerin üzümlerinin yağ asitlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Üzüm Örneklerinin Toplanması

Üzüm örnekleri Güneydoğu Anadolu bölgesinin Gaziantep ilinin Nizip ilçesinin Dayıdağı Köyünden, Mardin ilinin Savur ilçesinde ve Diyarbakır ilinin Çınar ilçesinde yaşayan yerel halktan alınmıştır. Bu illerden

alınan üzüm örnekleri 7 gün boyunca güneşte kurutuldu. Elde edilen kuru üzüm örnekleri Mardin Artuklu Üniversitesi Araştırma

laboratuvarına getirilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 1. M) Mardin, D) Diyarbakır ve G) Gaziantep illerinin güneşte kurutulmuş kuru üzümü

Yağ Asitlerinin Analizi

Güneydoğu Anadolu bölgesinin Gaziantep, Mardin ve Diyarbakır illerinden toplanan üzüm örnekleri 3 tekrarlı analiz edilerek yağ asitleri kompozisyonu belirlenmiştir. Yağ asit kompozisyonları gaz kromatografisiyle (GC) belirlendi (Hara ve Radin, 1978).

Lipid Ekstraksiyon Tekniği

Gaziantep, Mardin ve Diyarbakır illerinin üzüm örneklerinden 5g alınarak lipid ekstraksiyonu hazırlandı. Lipid ekstraksiyonu için 2:1 (v/v) ml kloroform:metanol karışımı kullanılarak yapıldı. Numunelerin hazırlanması için; 5g örnek numunesi alınarak 2:1 hacim oranında 15 ml kloroform:metanol karışımı ilave edildi. Daha sonra karışım 30 saniye süreyle yüksek devirli homojenizatör aletiyle homojenleştirildi. Ardından karışım Whatman No:1 süzgeç kağıdı ile süzüldü. Daha sonra sıvı kısım alınarak metil esterlerinin hazırlanması için kullanıldı.

Metil Esterlerinin Hazırlanması

Sıvı kısım reaksiyon balonuna alınarak üzerine ilk önce 3 mL metanol daha sonra 5 damla sülfürik asit damlatılarak 2 saat boyunca geri soğutucu altında 85 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Bu işlemin ardından yağ asitlerinin metil

esterlerine dönüşmüştür. Daha reaksiyon balonundaki karışım soğutularak ayırma hunisine konuldu. Ardından karışım üzerine hekzan ilave edilerek metil esterleri ekstrakte edildi. Daha sonra karışımın üst fazı alınarak yağ asidi metil esterlerinin analizi GC-FID ile yapıldı.

GC-FID Analizi

Üç farklı ilin üzüm örneklerinin yağ asitleri metil esterlerine dönüştürüldü. Daha sonra SHIMADZU QP2020 gaz kromatografisi (GC) ile FID dedektörü kullanılarak analiz edildi. Yağ asitleri analizi için 60 m uzunluğunda, 0.25 mm çapında ve 0.20 µm film kalınlığına sahip olan RESTEK RTX-2330 kapiller kolon kullanıldı. Analiz boyunca kolon sıcaklığı 140-240°C, enjeksiyon sıcaklığı 250 °C ve dedektör sıcaklığı 250 °C olarak ayarlandı. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanıldı. Ardından Kolon sıcaklık programı için 140 °C'de 5 dk. bekletilip 240 °C'ye kadar 4 °C /dk artış olacak şekilde ayarlandı. 240 °C'de 12 dk. bekletilerek sonlandırıldı. Toplam analiz süresi 42 dk. olacak şekilde metot oluşturuldu. Hazırlanan yağ asitleri metil esterler karışımı gaz kromatografisine enjekte edilerek, üzüm örneklerine ait yağ asitlerinin analizi yapıldı.

BULGULAR ve TARTIŞMA**Çizelge 1.** Üzüm örneklerinin toplam çoklu doymamış yağ asitleri (Σ PUFA) % düzeyi

Yağ Asitleri	Mardin Kuru Üzümü	Diyarbakır Kuru Üzümü	Gaziantep Kuru Üzümü
18:2n6c	47.173±0.63	16.954±0.12	40.235±0.64
18:2n6t	0.092±0.00	3.077±0.34	0.403±0.05
18:3n3	1.665±0.21	1.604±0.04	2.718±0.13
20:3n3	0.490±0.09	-	-
20:4n6	0.091±0.00	-	-
22:6n3	0.089±0.00	1.225±0.02	1.421±0.03
ΣPUFA	49.600±0.93	22.860±0.52	44.777±0.85

Çizelge 2. Üzüm örneklerinin toplam doymamış yağ asitleri (Σ USFA) ve toplam tekli doymamış yağ asitleri (Σ MUFA) % düzeyleri

Yağ Asitleri	Mardin Kuru Üzümü	Diyarbakır Kuru Üzümü	Gaziantep Kuru Üzümü
14:1	0.020±0.00	0.663±0.03	0.846±0.15
15:1	1.987±0.15	6.161±0.56	2.551±0.11
16:1	0.097±0.01	1.524±0.05	-
17:1	10.785±0.12	1.811±0.16	0.742±0.01
18:1n9c	14.899±1.16	24.764±0.33	19.907±0.90
18:1n9t	0.015±0.00	1.347±0.15	0.630±0.04
20:1n9	0.100±0.02	-	-
22:1n9	0.530±0.05	-	-
24:1n9	1.180±0.03	1.459±0.02	2.671±0.17
ΣMUFA	29.613±1.54	37.729±1.30	27.347±1.38
ΣUSFA	79.213±2.47	60.589±1.82	72.124±2.20

Çizelge 3. Üzüm örneklerinin toplam doymuş yağ asitleri (Σ SFA) % düzeyleri

Yağ Asitleri	Mardin Kuru Üzümü	Diyarbakır Kuru Üzümü	Gaziantep Kuru Üzümü
4:0	0.226±0.02	0.207±0.02	0.187±0.01
6:0	0.514±0.04	-	-
8:0	0.205±0.28	-	0.845±0.03
10:0	0.105±0.00	6.229±0.17	1,814±0.03
11:0	0.123±0.01	-	-
12:0	0.463±0.01	8.590±0.63	2,109±0.07
14:0	0.127±0.02	-	0,918±0.20
15:0	0.933±0.04	-	-
16:0	10.713±0.90	19.237±0.16	14.212±0.24
17:0	1.894±0.08	-	-
18:0	5.273±0.52	4.871±0.01	7.190±0.10
20:0	0.437±0.06	0.637±0.02	0.656±0.04
21:0	0.090±0.02	0.685±0.01	-
22:0	0.352±0.03	-	0.731±0.03
23:0	0.349±0.02	-	-
24:0	0.218±0.01	-	-
ΣSFA	22.022±2.06	40.456±1.02	28.662±0.75

Çizelge 1., 2. ve 3. incelendiğinde Mardin kuru üzüm meyvesinin yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 49.60, Σ MUFA % 29.61, Σ USFA % 79.21 ve Σ SFA % 22.02 olarak tespit edildi. Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 22.80, Σ MUFA % 37.72, Σ USFA % 60.58 ve

Σ SFA % 40.45 olarak tespit edildi. Gaziantep kuru üzüm meyvesinin yağ asit düzeyleri Σ PUFA % 44.77, Σ MUFA % 27.34, Σ USFA % 72.12 ve Σ SFA % 28.62 olarak tespit edildi. Akın ve ark., 2011 yılında yaptığı bir çalışmada ülkemizde yetiştirilen farklı kuru üzüm örneklerinin yağ asit

düzeyleri Σ PUFA % 49.51-67.65, Σ MUFA % 17.94-29.42 ve Σ SFA % 12.20-21.07 olarak tespit edilmiştir (Akın ve Altındışli, 2011). Fernandes ve ark., 2013 yılında yaptığı bir çalışmada üzüm yağ asit düzeyleri olarak Σ PUFA % 63.64-73.53, Σ MUFA % 14.19-21.29 ve Σ SFA % 11.64-14.94 tespit edilmiştir (Fernandes ve ark., 2013).

Mardin kuru üzüm meyvesinin toplam çoklu doymamış yağ asitleri (Σ PUFA) düzeyi Diyarbakır kuru üzüm meyvesine göre oldukça yüksek çıktı. Ayrıca Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin toplam doymuş yağ asitleri (Σ SFA) düzeyinin Mardin kuru üzüm meyvesi ve Gaziantep kuru üzüm meyvesine göre oldukça yüksek çıktığı tespit edildi. Ancak Diyarbakır kuru üzümü meyvesinin toplam tekli doymamış yağ asitleri (Σ MUFA) düzeyleri hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesine göre yüksek çıkmasına rağmen toplam doymamış yağ asitleri (Σ SFA) düzeyi istatistiksel olarak hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesinden daha düşük olduğu belirlendi.

Mardin kuru üzüm meyvesinin temel yağ asit içeriği; % 47.17 linoleik asit (18:2n6c), % 14.89 oleik asit (18:1n9c), % 10.78 cis-10-heptadekanoik asit (17:1), % 10.71 palmitik asit (16:0) ve % 5.27 stearik asit (18:0) olarak tespit edildi.

Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin temel yağ asit içeriği; % 24.76 oleik asit (18:1n9c), % 19.23 palmitik asit (16:0), % 16.95 linoleik asit (18:2n6c), % 8.59 laurik asit (12:0), % 6.22 kaprik asit (10:0), % 6.16 cis-pentadekanoik asit (15:1), % 4.87 stearik asit (18:0) ve % 3.07 linolelaidik asit (18:2n6t) olarak tespit edildi.

Gaziantep kuru üzüm meyvesinin temel yağ asit içeriği; % 40.23 linoleik asit (18:2n6c), % 19.90 oleik asit (18:1n9c), % 14.21 palmitik asit (16:0) ve % 7.19 stearik asit (18:0) olarak tespit edildi.

Tangolar ve ark., 2009 yılında yaptığı bir çalışmada üzüm örneğinin yağ asitleri olarak % 7,2-8,5 palmitik asit, % 3,8-3,9 stearik asit, % 15,4-15,6 oleik asit ve % 71,7-73,1 linoleik asit olduğunu belirtmiştir (Tangolar ve ark., 2009).

Çizelge 1.'e bakıldığında hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesinin linoleik asit (18:2n6c) düzeyinin yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.'e bakıldığında Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin oleik asit (18:1n9c) düzeyinin hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.'e bakıldığında Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin palmitik asit (16:0) düzeyinin hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Laurik asit (C12:0), palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) doymuş yağ asitleri olup bitkisel yağlarda bulunan en önemli yağ asitlerindedir. Özellikle stearik asit (C18:0) ve palmitik asit (C16:0) en yaygın bulunan doymuş yağ asitlerinden olup insan vücudundan sentez edilirler (Karaca ve Aytaç, 2007).

Esansiyel bir omega-6 olan Linoleik (18:2n6c) asit, insan vücudunun hücre zarlarının, beyin fonksiyonunun ve normal koşullarda sinir impulslarının iletilmesi için gereklidir. Ayrıca bu esansiyel yağ asitleri kana atmosferik oksijen transferinde, hemoglobun sentezinde ve hücre bölünmesinde katılır (Lopes ve ark., 2014).

Kaprik asit, *P Acnes*, *E Coli* ve *Candida albicans* gibi bakterilere karşı antimikrobial aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. Ayrıca, araştırmalarda kaprik asitin kemik dokusuna karşı inflamatuvar aktiviteyi düşürdüğü bildirilmiştir (Anonim 2018).

Oleik asit tekli doymamış bir omega-9 yağ asididir. Oleik asit vücudun hücrelerinin membran akışkanlığı için gerekli olan bir yağ asidir. Bundan dolayı minerallerin taşınması, hormonlara cevap verilmesi ve patojenlerle savaşması açısından önemlidir. Ayrıca Oleik asit hücreler için önemli bir enerji kaynağı olup ve birçok temel metabolitin üretiminin yanı sıra biyosentez olaylarında da kullanılır (Anonim 2018).

SONUÇ

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep kuru üzüm meyvelerinin Σ PUFA, Σ MUFA, Σ USFA ve Σ SFA yağ asit düzeyleri incelendi. Diyarbakır kuru üzüm meyvelerinin Σ MUFA ve Σ SFA yağ asit düzeyleri Mardin ve Gaziantep kuru üzüm meyvelerinden daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

PUFA'ların sağlık üzerinde yararlı olduğu bilindiğinden, Mardin kuru üzüm meyvesinden elde edilen yağ asitlerinin PUFA içeriği hem Diyarbakır hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesinden daha yüksek olması, Mardin kuru üzümünün tüketilmesinin insan sağlığı açısından yararlı olacağını düşünmekteyiz.

Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin oleik asit (18:1n9c) düzeyi hem Mardin hem de Gaziantep kuru üzüm meyvesinden daha yüksek olması yukarıda belirtilen oleik asidin sağlık açısından öneminden dolayı Diyarbakır kuru üzüm meyvesinin daha çok tüketilebileceğini gösteriyor.

KAYNAKLAR

- Agostini F, Bertussi R. A, Agostini G, Atti Dos Santos A. C, Rossato M, Vanderlinde R, 2012. Supercritical Extraction from Vinification Residues: Fatty acids, α -tocopherol, and Phenolic Compounds in the Oil Seeds from Different Varieties of Grape. *The Scientific World Journal*, 2012: 9. doi:10.1100/2012/790486
- Akın A, Altınışli A, 2011. Determination of Fatty Acid Composition and Lipid Content of Some Grape Cultivar Seeds in Turkey. *Biyoloji Araştırma Dergisi*, 4 (2): 13-15.
- Al Juhaimi F, Geçgel Gülcü M, Hamurcu M, Özcan M. M, 2017. Bioactive Properties, Fatty Acid Composition and Mineral Contents of Grape Seed and Oils. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 38(1): 103-108. doi:10.21548/38-1-1042

- Anonim., 2018. Ketozis için MCT Yağı (Orta Zincirli Yağ Asitleri) Kullanmanın 5 Faydası, <https://www.havadiskibris.com/ketozis-mct-yagi-kullanimi-faydalari.html> (Erişim Tarihi: 10.10.2018).
- Anonim. Oleik Asit: Faydaları, Kullanımı ve Besin Kaynakları, <https://www.diyetz.com/oleik-asit.html>.
- Aubert C, Chalot G, 2018. Chemical Composition, Bioactive Compounds, and Volatiles of Six Table Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry*, 240: 524-533. doi:10.1016/j.foodchem.2017.07.152
- Fernandes L, Casal S, Cruz R, Pereira J. A, Ramalhosa E, 2013. Seed Oils of Ten Traditional Portuguese Grape Varieties with Interesting Chemical and Antioxidant Properties. *Food Res. Int.*, 50: 161-166.
- Hara A, Radin N. S, 1978. Lipid Extraction of Tissues with a Low-Toxicity Solvent. *Analytical Biochemistry*, 90: 420-426.
- Karaca E, Aytaç S, 2007. Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler. *J. of Fac. of Agric., OMU*, 22(1): 123-131.
- Lachman J, Hejtmánková A, Táborský J, Kotíková Z, Pivec V, Štralková R, Dědina M, 2015. Evaluation of Oil Content and Fatty Acid Composition in The Seed of Grapevine Varieties. *LWT-Food Science and Technology*, 63(1): 620-625. doi:10.1016/j.lwt.2015.03.044
- Lopes L. D, Bruna R. Böger, Kelen F. Cavalli, J. F. dos S, Silveira-Júnior O, Daniel V. C. L, Débora F. de Oliveira L. L, Tonial I. B, 2014. Fatty acid Profile, Quality Lipid Index and Bioactive Compounds of Flour From Grape Residues. *Ciencia e investigación agraria*, 41(2): 225-234. doi:10.4067/S0718-16202014000200009

- Luque-Rodríguez J. M, De Castro M. D. L, Pérez-Juan P, 2005. Extraction of Fatty Acids from Grape Seed by Superheated Hexane. *Talanta*, 68(1): 126-130. doi:10.1016/j.talanta.2005.04.054
- Ovcharova T. N, Zlatanov M. D, Ivanov A. S, 2014. Sterol and Fatty Acid Composition of Grape Seed Oils. *Bulgarian Chemical Communications*, 46: 106-110.
- Rubio L, Lamas J. P, Lores M, Garcia-Jares C, 2018. Matrix Solid-Phase Dispersion Using Limonene as Greener Alternative for Grape Seeds Extraction, Followed by GC-MS Analysis for Varietal Fatty Acid Profiling. *Food Analytical Methods*, 11(11): 3235-3242. doi:10.1007/s12161-018-1300-4
- Tangolar SG, Ozogul Y, Tangolar S, Torun A, 2009. Evaluation of Fatty Acid Profiles and Mineral Content of Grape Seed Oil of Some Grape Genotypes. *Int J. Food Sci Nutr*, 60: 32-39.
- Yalcin H, Kavuncuoglu H, Ekici L, Sagdic O, 2017. Determination of Fatty Acid Composition, Volatile Components, Physico-Chemical and Bioactive Properties of Grape (*Vitis vinifera*) Seed and Seed Oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(2): 1-9. doi:10.1111/jfpp.12854
- Yurchenko S, Sats A, Poikalainen V, Karus A, 2016. Method for Determination of Fatty Acids in Bovine Colostrum Using GC-FID. *Food Chemistry*, 212: 117-122. doi:10.1016/j.foodchem.2016.05.103

Fabrication and Characterization of Nano-TCP Doped with Various Ions for Bone Implant Applications

Serap GÜNGÖR KOÇ^{1*} Redar Wasurahman AHMED¹

ABSTRACT: Calcium phosphate (CaP) based bioceramics are frequently used in dental and orthopedic field as bone grafts due to their chemical and structural similarities to the human hard tissues. Strontium (Sr^{2+}), fluoride (F^-) and chloride (Cl^-) ions are known to play important role in bone and tooth microstructure. The aim of this study was to combine tri-calcium phosphates doped with strontium, chloride and fluoride ions. A precipitation procedure was applied for synthesizing pure and doped tri-calcium phosphates. The undoped and doped samples were sintered at 1100°C for 1 h. Incorporation of the strontium (Sr^{+2}) and chloride (Cl^-) ions decreased the density of the samples while, the fluoride (F^-) co-doped densities increased with respect to pure TCP. The XRD results revealed the existence of the α -TCP and β -TCP phases. SEM results confirmed the sintering temperature and amount of dopants had prominent effect on the grain sizes of the samples.

Keywords: Biomaterials, chloride, fluoride, precipitation method, strontium, tri-calcium phosphate.

Kemik İmplant Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Çeşitli İyonlar Eklenmiş Nano-Trikalsiyum Fosfatların Üretimi ve Karakterizasyonu

ÖZET: Diş ve ortopedik protezlerin üretiminde kalsiyum fosfat (CaP) bazlı biyoseramikler sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle, kemiğin kimyasal ve yapısal benzerliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Stronsiyum (Sr^{2+}), florür (F^-) ve klorür (Cl^-) iyonlarının kemik ve dişlerin metabolizmasında ve yapısında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu çalışmanın amacı stronsiyum, klorür ve florür iyonları ile katkılandırılmış tri-kalsiyum fosfatların üretilmesidir. Saf ve katkılandırılmış tri-kalsiyum fosfatlar çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Katkısız ve katkılandırılmış numuneler 1 saat süresince 1100°C 'de sinterlenmiştir. Stronsiyum (Sr^{+2}) ve klorürün (Cl^-) ilavesi ile numunelerin yoğunluğunu azalırken, florür (F^-) miktarının artmasıyla numunelerin yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir. XRD sonuçları α -TCP ve β -TCP fazlarının varlığını ortaya koymuştur. SEM görüntüleri sinterleme sıcaklığının ve katkılandırılan iyon miktarlarının numuneler üzerindeki tane büyüklüklerine anlamlı bir etkiye sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Anahtar kelimeler: Biyomalzemeler, klor, flor, çöktürme yöntemi, stronsiyum, tri-kalsiyum fosfat.

¹ Serap GÜNGÖR KOÇ (Orcid ID: 0000-0002-4547-0642), Redar Wasurahman AHMED (Orcid ID: 0000-0001-7375-4178), Van Yuzuncu Yıl University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Van, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Serap GÜNGÖR KOÇ, e-mail: serapgungor@yyu.edu.tr

This study is a part of the Master thesis of Redar Wasurahman AHMED

INTRODUCTION

Chemical similarity of β -TCP (β -tricalcium phosphate) to the mineral component of bone is the key reason behind the usage of β -TCP as replacement materials (LeGeros et al., 2002; 2003). Thus, in several surgical fields like orthopedic and dental surgeries, β -TCP has been used as bone filling material (Park and Lakes, 1992). This resulted in a physicochemical bond in between the bone and osteo-integration implants (Metseger et al., 1999). Nonetheless, β -TCP mechanical properties are the main restriction to the utilization of β -TCP as load bearing biomaterial. Furthermore, the mechanical properties of tri-calcium phosphate are commonly insufficient. When it used for making highly porous ceramics and scaffolds, its poor mechanical behavior is even high. Especially for enhancing mechanical properties of β -TCP, metal oxides ceramics, strontium oxide SrO as well as several oxides ZrO_2 , SiO_2 have been extensively examined because of their bioinertness, excellent tribological properties, high wear resistance, fracture toughness and strength and comparatively low friction. Nonetheless, for enhancing the densification and the mechanical properties of β -TCP, bioinert ceramic oxides have been used. The TCP has three polymorphs, like: β -TCP is constant under $1180^\circ C$, α -TCP between $1180^\circ C$ and $1400^\circ C$ and $\bar{\alpha}$ -TCP more than $1470^\circ C$. Amongst the three allotropic configurations, β -TCP is preferred as a bioceramic because of its chemical constancy, mechanical strength, and appropriate bio-resumption properties (Kannan et al., 2008). β -TCP crystallize in the rhombohedral crystal system and mostly utilized as a part of mono- or biphasic bioceramics and composites (Carrodeguas et al., 2011, Taktak R et al., 2018).

Strontium ions (Sr^{2+}) replaced with the Ca^{2+} ion in the β -TCP microstructure. It is one of the trace element in the human skeleton (Verberckmoes et al., 2004). Strontium used mostly in the osteoporotic patients in order to

raise vertebral bone density (Bose et al., 2013). Trace amount of strontium can increase bone formation, while high amounts stimulate defective bone mineralization (Grynpas et al., 1996)

Fluoride (F^-) is frequently used in patients with osteoporosis and dental applications in order to increase cell proliferation (Nakade et al., 1999). Co-doping of HA with fluoride (F^-) ions resulted in serious alterations in solubility and density parameters (Cheng et al., 2005). Increased amount of the fluoride (F^-) in HA structure will affect the mechanical properties negatively (Gross et al., 2004).

In the literature, Cl^- co-doped hydroxyapatite samples were mostly produced using combustion method, which demonstrated that the a-axis parameter of the Cl^- doped samples increased gradually with the increase in Cl^- concentration. Pure chlorapatite ions rising the acidity of the environment therefore chloride doped hydroxyapatite preferred for biomedical applications (Zhao et al., 2014). When chlorine inserted into the lattice parameters, a-axis parameter of the Cl^- doped samples increased gradually with the increase in Cl^- concentration (Kannan et al., 2006).

The ions with (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , F^- , Cl^- , OH^-) diagnostic, antibacterial, biocompatible, mechanically strengthening and phase stabilizing specifications can be doped into the TCP to develop new implants and coating elements. There are only few studies in the literature about co-doping CaP's with more than two ions. The reason is that, when ions are doped together, their multiple-effect would not be a simple because the dopant ions changed the microstructure of doped CaP's. The purpose of this study is to synthesize TCP doped with strontium (Sr^{2+}), chloride (Cl^-) and fluoride (F^-) ions for developing novel nanocomposite bioceramics for microstructure of TCP to develop biomedical applications and investigation of their microstructures and mechanical properties.

MATERIALS AND METHODS

Pure and doped β -TCP powders were synthesized by a precipitation method. Reagent-grades of calcium nitratetetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and di-ammonium hydrogen phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) were added into distilled water to prepare the mixing solutions with a certain molar ratio. These two precursor powders were dissolved separately in distilled water with different amounts to obtain a theoretical Ca/P ratio which is 1.50. Ammonia was added into $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution after previous solutions were stirred for 1h where ammonia solution was added into both solutions to bring the pH level to 11-12. Ammonia, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solutions, ammonium fluoride (NH_4F), calcium chloride (CaCl_2) and strontium nitrate ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) were added at the same time

into the $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ammonia mixture in a drop wise manner after stirring for 10 minutes. The pH of the solutions was kept in the pH range 10-11 by adding ammonia solution. The resulting mixture was heated until boiling. After boiling, the mixture was left for stirring for 24h. After 1 day of aging, solution was filtered to obtain a wet cake. The wet cake was dried in an oven at 200 °C to remove the excess water and ammonia. In addition to precursors of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and NH_4F , CaCl_2 and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ used as resources of F^- , Cl^- and Sr^{+2} , respectively. The precipitated, dried CaPs bulks were crushed with an agate mortar and pestle. The resulting powders formed in pellets were sintered at 1100°C in air for 1h. Descriptions of pure and doped CaPs according to their strontium, chloride and fluoride compositions synthesized are given in *Table 1*.

Table 1: Experimental groups and mole percentages of dopants in the samples.

Sample Names	Ca/P ratio	Sr % mole	Cl % mole	F % mole
1.5TCP	1.5	0.0	0.0	0.0
1.5TCP 1.0Sr 1.0Cl 1.0F	1.5	1.0	1.0	1.0
1.5TCP 2.5Sr 1.0Cl 1.0F	1.5	2.5	1.0	1.0
1.5TCP 5.0Sr 1.0Cl 1.0F	1.5	5.0	1.0	1.0
1.5TCP 10.0Sr 1.0Cl 1.0F	1.5	10.0	1.0	1.0
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	1.5	2.5	2.5	1.0
1.5TCP 2.5Sr 5.0Cl 1.0F	1.5	2.5	5.0	1.0
1.5TCP 2.5Sr 10.0Cl 1.0F	1.5	2.5	10.0	1.0
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	1.5	2.5	2.5	1.0
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 2.5F	1.5	2.5	2.5	2.5
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 5.0F	1.5	2.5	2.5	5.0

Densities of the sintered samples were derived by Archimedes method. Dry weight and the weight in distilled water were measured. The density of the samples was calculated according to the below formula:

$$\text{Density (g cm}^{-3}\text{)} = \frac{W_{t(\text{air})}}{W_{t(\text{air})} - W_{t(\text{water})}} \times \rho_{(\text{water})} \quad (1)$$

Where $W_{t(\text{air})}$ is mass of the sample in the air and $W_{t(\text{water})}$ is mass of the sample in the water. Phases present in the pure and doped samples were obtained by XRD. XRD (PANalytical: Empyrean) was performed on the samples with a

Cu-K α radiation at 40kV/40mA and samples were scanned from 10° to 80° in 2 θ with a scanning step size of 2,0°/min. JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) files were used for comparison with the positions of diffracted planes taken from XRD results. Presence of phases in pure and doped CaPs was calculated by using relative intensity measurements of diffracted planes. Grain size and morphology of the prepared samples were determined by SEM (Zeiss, Sigma 300) at a

voltage of 20 kV. Before to the SEM analysis, the samples were coated with gold and palladium.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of the synthesized powders are given in Fig. 1- Fig. 3. As seen in the XRD patterns, main phase of the samples were β -TCP. By adding 2.5% mole of Sr^{+2} ion, narrow peaks

appeared to be highly crystalline. It was observed that Sr^{+2} ion substitution resulted in an increase in peak intensities of β -TCP and α -TCP (Figure 2), when the amount of the Sr^{+2} increased from 2.5 to 5.0% mole, peak intensities decreased, even in some places α -TCP peaks nearly disappeared by the existence of high amount of Sr^{+2} ions.

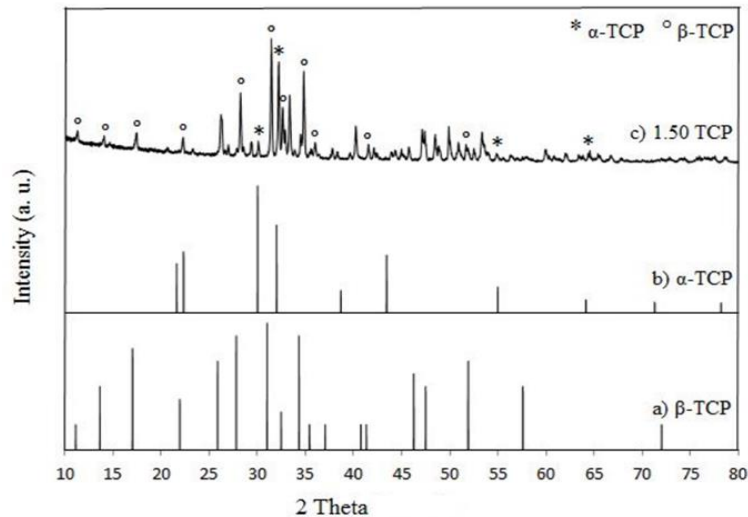


Figure 1. XRD patterns of 1.50 TCP (a) β -TCP of JCPDS # 09-0169 (b) α -TCP of JCPDS # 09-0348 (c) 1.50 TCP.

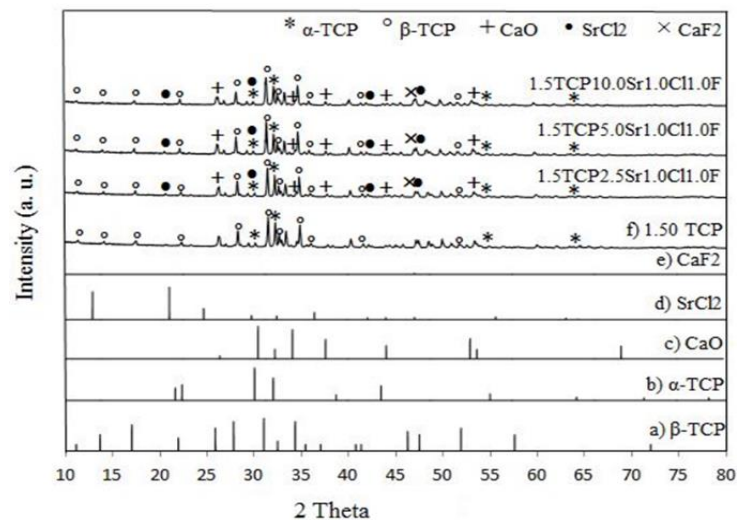


Figure 2. XRD patterns of doped 1.50TCP2.5Sr1.0Cl1.0F, 1.50TCP5.0Sr1.0Cl1.0F and 1.50TCP10.0Sr0Cl1.0F (a) β -TCP of JCPDS # 09-0169 (b) α -TCP of JCPDS # 09-0348 (c) CaO of JCPDS # 01-076-8925 (d) SrCl_2 of JCPDS # 01-074-0523 (e) CaF_2 of JCPDS # 01-070-2739 (f) 1.50 TCP.

As seen in Figure 3, when the amount of strontium and chloride increased to 2.5% mole, the peak intensities of the β -TCP and α -TCP decreased and that is expected to improve the mechanical properties like elastic modulus and shrinkage of materials that depending on the

crystalline of the materials (Kutbay et al., 2014). However, when the amount of the chloride increased to 2.5% mole, the intensity of the peaks increased due to the loss of strength and nonhomogeneous shape of crystalline.

The presence of α -TCP and β -TCP phases, resulted from increasing the amount of the Cl^- ions from 2.5% to 5.0% mole. When Cl^- amount increased 2.5% to 5.0% mole, the existence of α -TCP increased in comparison to β -TCP phase. This indicated that the structural stability improved by the addition of Cl^- ion to calcium

phosphates. Furthermore, the presence of 1.0% F^- in the Sr^{+2} doped TCP altered the Sr^{+2} quantity from 5.0% to 10.0% mole. As shown in Figure 4, the peak intensities of β -TCP increased and the peak of the α -TCP in the samples decreased with the increasing amount of F^- from 2.5% to 5.0% mole.

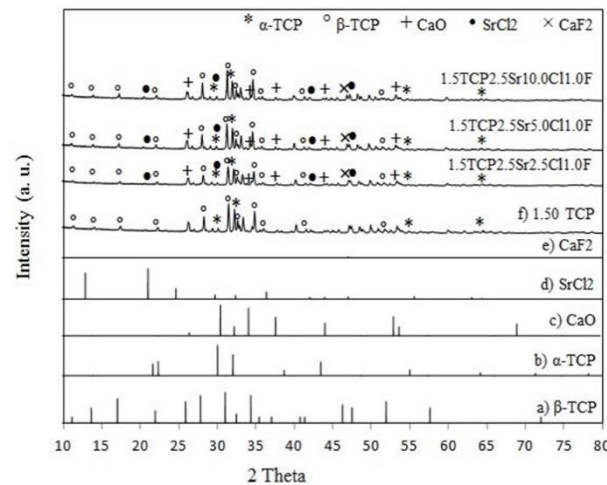


Figure 3. XRD patterns of doped 1.50TCP2.5Sr2.5Cl1.0F, 1.50TCP2.5Sr5.0Cl1.0F and 1.50TCP2.5Sr10.0Cl1.0F. (a) β -TCP of JCPDS # 09-0169 (b) α -TCP of JCPDS # 09-0348 (c) CaO of JCPDS # 01-076-8925 (d) SrCl_2 of JCPDS # 01-074-0523 (e) CaF_2 of JCPDS # 01-070-2739 (f) 1.50 TCP.

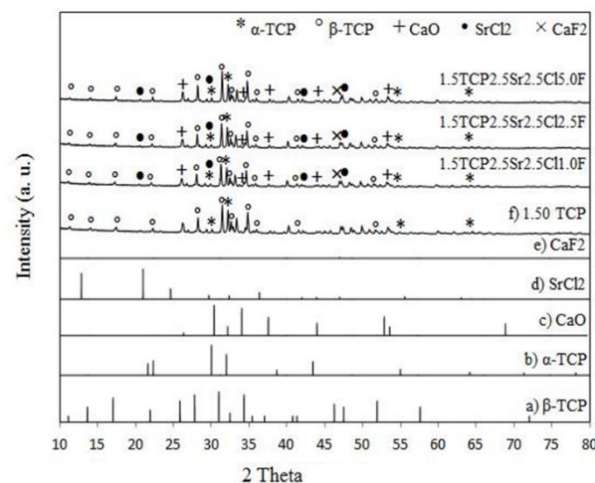


Figure 4. XRD patterns of doped 1.50TCP2.5Sr2.5Cl1.0F, 1.50TCP2.5Sr2.5Cl2.5F and 1.50TCP2.5Sr2.5Cl5.0F (a) β -TCP of JCPDS # 09-0169 (b) α -TCP of JCPDS # 09-0348 (c) CaO of JCPDS # 01-076-8925 (d) SrCl_2 of JCPDS # 01-074-0523 (e) CaF_2 of JCPDS # 01-070-2739 (f) 1.50 TCP.

SEM images (200nm) shown in Figure 5, 6, 7 reveal that significant amount of porosity are obvious in both pure TCP and doped samples. This explains the minor bulk densities for those compositions. This is obvious that throughout the sintering process, substantial grain growth in TCP samples observed due to the presence of SrCl_2 .

This might be because of the phosphorous atoms replacing Ca^{+2} ions. The oxygen gaps are attracted by some substitutional ions that results in elevated balance concentration of gaps.

This process generates faster grain development throughout sintering process. Fine grains and more uniform microstructures are

observed in SEM images on the samples sintered at 1100°C. It is obvious that, there is a relationship between sintering temperature and amount of the dopants. As shown in Figure 5 that grain sizes were grown up by increasing the Sr^{+2}

amount from 1.0% mole to 5.0% mole, when compared to the pure TCP. Furthermore, higher sizes of grains were determined in the samples when TCP doped with Sr^{+2} compared to pure TCP.

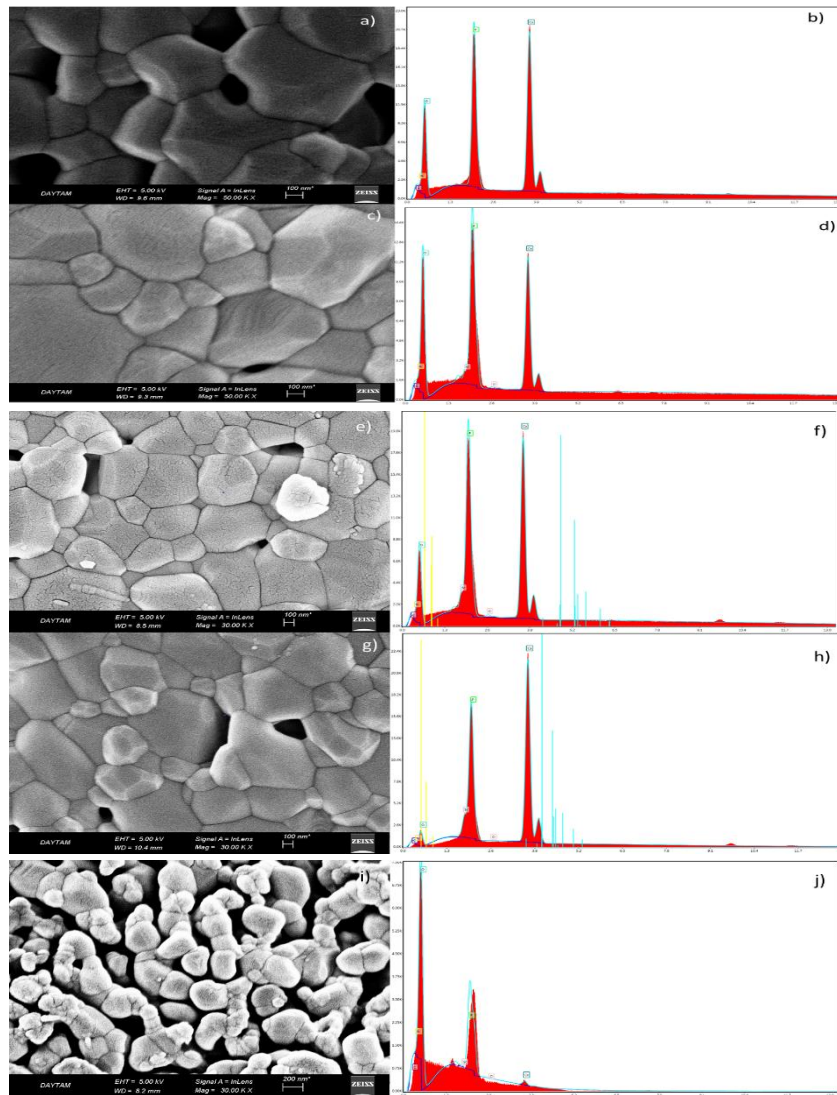


Figure 5. SEM and EDS images of synthesized samples (100nm). (a, b) 1.50TCP (c, d) 1.5TCP1.0Sr1.0Cl1.0F (e, f) 1.5TCP2.5Sr1.0Cl1.0F (g, h) 1.5TCP5.0Sr1.0Cl1.0F (i, j) 1.5TCP10Sr1.0Cl1.0F.

Densities of pure and doped TCP with ions (Sr^{+2} , Cl^- and F^-) were obtained between 2.4979 g cm^{-3} to 4.0632 g cm^{-3} . Although all the densities of co-doped samples were close to that of pure TCP, increasing the amount of Sr^{2+} ions caused a small decrease (1.0% mole Sr^{2+} and 5% mole Sr^{2+}) in the density at first, but when the amount of Sr^{2+} ions was further increased, the density increased (2.5% mole Sr^{2+} and 10% mole Sr^{2+}) with respect to pure TCP. Moreover, with increasing the amount of the chloride (Cl^-) ions

caused a serious decrease in the density (2.4979 g cm^{-3}) as shown in Table 2. Furthermore, among other samples, 1.5TCP2.5Sr2.5Cl2.5F exhibited the highest density (4.0632 g cm^{-3}). With increasing the amount of the fluoride (F^-) ions, some of the strontium (Sr^{+2}) and chloride (Cl^-) co-doped sample densities decreased with respect to pure TCP which could be due to decrease of a decomposition rate of materials that shows the highest thermal stability.

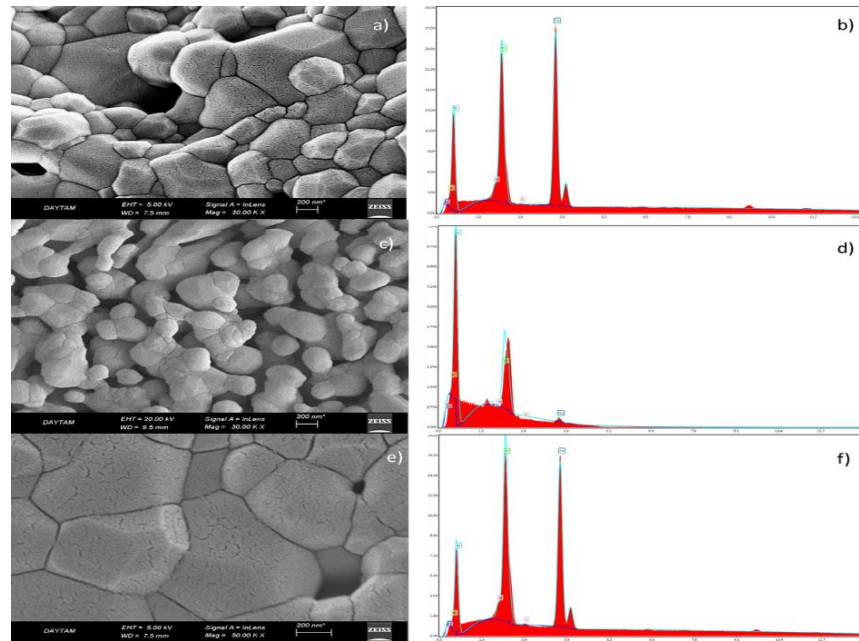


Figure 6. SEM and EDS images of synthesized samples (200nm). (a,b) 1.5TCP2.5Sr2.5Cl1.0F (c,d) 1.5TCP2.5Sr5.0Cl1.0F (e,f) 1.5TCP2.5Sr10Cl1.0F.

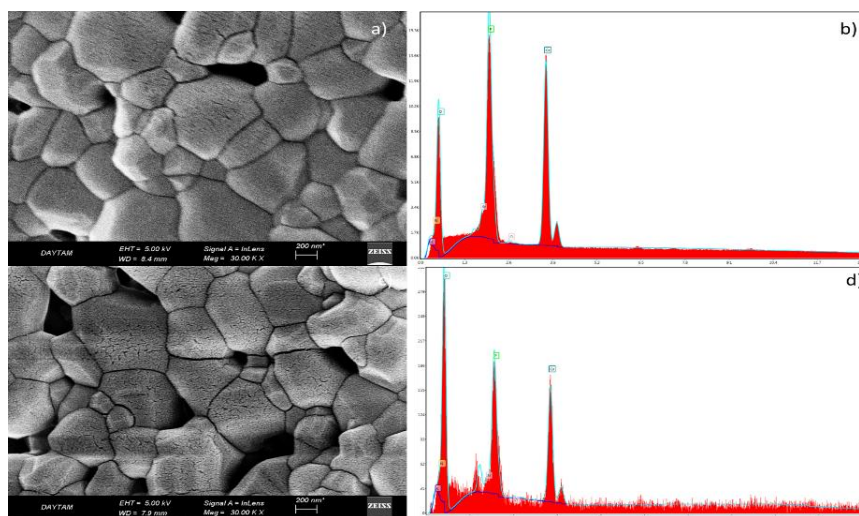


Figure 7. SEM and EDS images of synthesized samples (200nm). (a,b) 1.5TCP2.5Sr2.5Cl2.5F (c,d) 1.5TCP2.5Sr2.5Cl5.0F

Vickers micro-hardness measurements was obtained with Shimadzu HMV-G21 indentation tester (Table 3). Indentations were carried out using Vickers Micro-hardness intender for load 1.916 N, over a time interval of 20 s. For each sample, several measurements were taken and average value of horizontal (L_1) and vertical (L_2) were used to calculate the micro-hardness. Average microhardness values found to be between 0.303 and 1.761 GPa which is similiar to

the literature (Ramesh, 2000 and Suchamet et al. 1996) values (Cortical bone, 0.396 GPa, Cancellous bone, 0.345 GPa). Micro-hardness of the 1.5TCP 2.5Sr 1.0Cl 1.0F is much higher than human cortical bone. Co-doping of Sr^{2+} , Cl^- and F^- resulted in reduced micro-hardness. Moreover, as the amount of Sr^{2+} ion in TCP structure was increased, micro-hardness values increased until sample 1.5TCP 5.0Sr 1.0Cl 1.0F.

Table 2. The densities of the TCP and doped TCP's sintered at 1100°C for 1 h.

Sample Names	Density (g cm ⁻³)
1.5TCP	3.0433
1.5TCP 1.0Sr 1.0Cl 1.0F	2.9511
1.5TCP 2.5Sr 1.0Cl 1.0F	3.0450
1.5TCP 5.0Sr 1.0Cl 1.0F	2.8047
1.5TCP 10.0Sr 1.0Cl 1.0F	3.6444
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	2.5838
1.5TCP 2.5Sr 5.0Cl 1.0F	2.4979
1.5TCP 2.5Sr 10.0Cl 1.0F	2.7894
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	3.9766
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 2.5F	4.0632
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 5.0F	2.7955

Table 3. Mean of the Vickers hardness values of the samples.

Sample Names	Micro-hardness (GPa)
1.5TCP	1.208
1.5TCP 1.0Sr 1.0Cl 1.0F	1.502
1.5TCP 2.5Sr 1.0Cl 1.0F	1.761
1.5TCP 5.0Sr 1.0Cl 1.0F	1.306
1.5TCP 10.0Sr 1.0Cl 1.0F	0.416
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	1.408
1.5TCP 2.5Sr 5.0Cl 1.0F	0.554
1.5TCP 2.5Sr 10.0Cl 1.0F	0.713
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 1.0F	0.303
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 2.5F	1.418
1.5TCP 2.5Sr 2.5Cl 5.0F	1.623

CONCLUSION

In the present study, we synthesize tri-calcium phosphates doped with strontium (Sr⁺²), chloride (Cl⁻) and fluoride (F⁻) ions for developing novel nanocomposite bioceramics. We have investigated the effects of strontium (Sr⁺²), chloride (Cl⁻) and fluoride (F⁻) doped ions on the morphology of the synthesized TCP products. Based on the obtained results in this study, we draw the following conditions.

- The XRD patterns demonstrated that for CaP ratio 1.50 at 1100°C, β-TCP phase was observed.
- From XRD results, small shifts in peak positions were observed, due to the

incorporation of ions Sr⁺², Cl⁻ and F⁻ increased the crystallinity.

- In the Sr⁺², Cl⁻ and F⁻ doped samples of 1.50 TCP, decomposition of β-TCP, α-TCP and formation of CaO, SrCl₂ and CaF₂ observed.
- SEM images verified the sintering temperature and amount of dopants had important effect on the grain sizes of the doped samples.

According to the results, the average grain sizes of the doped samples decreased. With doping ions, average grain sizes in CaP ratio 1.50 raised. TCP with molar ratio of 1.50 doped with 1.0 to 2.5% mole Sr⁺², 1.0 to 2.5% mole Cl⁻ and 1.0% mole F⁻ sintered at 1100°C were found the most outstanding materials for future biomedical applications.

ACKNOWLEDGMENT

The author wish to acknowledge the funding from Van Yuzuncu Yil University, Scientific Research Projects Unit (The Project Code: BAP-FYL-2016-5431).

REFERENCES

- Bose S, Fielding G, Tarafder S, and Bandyopadhyay A, 2013. Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics. *Trends Biotechnol*, 31: 594-605.
- Carrodegua RG, De Aza S, 2011. α -Tricalcium phosphate: synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomater*, 7: 3536–3546.
- Cheng K, Weng W, Wang H, Zhang S, 2005. In vitro behavior of osteoblast-like cells on fluoridated hydroxyapatite coatings. *Biomaterials*, 26: 6288-95.
- Gross K, Rodriguez-Lorenzo LM, 2004. Sintered hydroxyfluorapatites: II. Mechanical properties of solid solutions determined by microindentation. *Biomaterials*, 25: 1385-94.
- Grynpas MD, Hamilton E, Cheung R, Tsouderos Y, Deloffre P, Hott M, Marie PJ, 1996. Strontium increases vertebral bone volume in rats at low dose that does not induce detectable mineralization defect. *Bone*, 18: 253-9.
- Kannan S, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J, Ferreira JMF, 2008. Ionic substitutions in biphasic hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate mixtures: structural analysis by Rietveld refinement. *Journal of the American Ceramic Society*, 91: 1-12.
- Kannan S, Rocha JHG, Ferreira JMF, 2006. Synthesis of hydroxychlorapatites solid solutions. *Mater. Lett.* 60: 864-868.
- Kutbay I, Yilmaz B, Evis Z, Usta M, 2014. Effect of calcium fluoride on mechanical behavior and sinterability of nano-hydroxyapatite and titania composites. *Ceramics International*, 40: 14817-14826.
- LeGeros R, Z, 2002. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical orthopedics and related research*, 395: 81-98.
- LeGeros RZ, 2008. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. *Chemical reviews*, 108: 4742-4753.
- Metseger D, Rieger RM, and Foreman DW, 1999. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramic. *Journal of materials science. Materials in medicine*, 10: 9-17.
- Nakade O, Koyama H, Arai J, Aiji H, Takada J, Kaku T, 1999. Stimulation by low concentrations of fluoride of the proliferation and alkaline phosphatase activity of human dental pulp cells in vitro. *Arch. Oral Biol.*, 44: 89-92.
- Taktak R, Elghazel A, Bouaziz J, Charfi S, Keskes H, 2018. Tricalcium phosphate fluorapatite as bone tissue engineering: evaluation of bioactivity and biocompatibility. *Mater. Sci. Eng. C*, 86: 121–128.
- Park JB, Lakes RS, 1992. *Characterization of Materials I. Biomaterials*, Springer-Verlag New York, 29-62.
- Ramesh S, 2000. Grain Size- Properties Correlation in Polycrystalline Hydroxyapatite Bioceramic, *Malaysian Journal of Chemistry*, 3: 0035 – 0040.
- Suchanek W, Yashima M, Kakihana M, and Yoshimura M, 1996. Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Reinforced with Hydroxyapatite Whiskers, *Biomaterials* 17: 1715-1723.
- Verberckmoes SC, 2004. Effects of strontium on the physicochemical characteristics of hydroxyapatite. *Calcified Tissue Int.* 75: 405-15.
- Zhao J, Dong X, Bian M, 2014, Solution combustion method for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, fluorapatite and chlorapatite. *Appl. Surf. Sci.* 1026-1033.

α -Türevli Asal Halkaların Sağ İdealleri Üzerine Bir Genelleştirme

Barış ALBAYRAK^{1*}

ÖZ: Bu makalede, genelleştirilmiş α – türevli R asal halkasının sağ ideallerinde çalışılarak, α – türevli halkalardaki önceki çalışmalar genelleştirilmiş ve asal halkanın farklı durumlarda değişmeli olduğu gösterilmiştir. Bunlara ek olarak, iki genelleştirilmiş α – türev D ve H alınarak asal halkanın değişmelilik koşulları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Asal halka, İdeal, Genelleştirilmiş α –türev

A Generalization on Right Ideals of Prime Rings with α -Derivations

ABSTRACT: In this paper, we generalize previous studies on right ideals of prime ring R with generalized α – derivation D and show that R is commutative under different conditions. Also, we investigate commutative property of prime ring R for two generalized α – derivations D and H .

Keywords: Prime ring, Ideal, Generalized α - derivation

¹ Barış ALBAYRAK (Orcid ID: 0000-0002-8255-4706), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biga Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Bankacılık ve Finans Bölümü, Çanakkale

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Barış ALBAYRAK, e-mail: e-mail: balbayrak77@gmail.com

INTRODUCTION

Let $Z(R)$ be center of ring R . Suppose that $x_1 R x_2 = (0)$ for any $x_1, x_2 \in R$. If $x_1 = 0$ or $x_2 = 0$, then R is termed prime ring. It is used the $[x_1, x_2]$ notation for commutator $x_1 x_2 - x_2 x_1$ and $x_1 \circ x_2$ notation for anticommutator $x_1 x_2 + x_2 x_1$ for $x_1, x_2 \in R$.

Studying the commutativity of rings is a field of study that has been investigated and kept up to date for many years. After define an additive map d from R into R that provides $d(x_1 x_2) = d(x_1) x_2 + x_1 d(x_2)$ for all $x_1, x_2 \in R$ as a derivation, several authors have studied commutative property for prime rings with derivation. In a study published in 1957, Posner showed that the ring is commutative if there is a nonzero-centering derivation in the prime ring (Posner E. C., 1957). Herstein showed that if R is a prime ring of $char(R) \neq 2$ containing a derivation $d \neq 0$ such that $[d(x_1), d(x_2)] = 0$ for all $x_1, x_2 \in R$, then R is commutative (Herstein I.N, 1979). Bresar generalized definition of derivation as the following: D from R into R is termed generalized derivation with determined derivation d if $D(x_1 x_2) = D(x_1) x_2 + x_1 d(x_2)$ for all $x_1, x_2 \in R$ (Bresar, 1991). Definition of α -derivation and generalized α -derivation is given as follows: Let α be an automorphism of R . If $d(x_1 x_2) = d(x_1) x_2 + \alpha(x_1) d(x_2)$ holds for all $x_1, x_2 \in R$, then d is termed α -derivation (Argaç, 2004), (Chang, 2009). Similarly, if $D(x_1 x_2) = D(x_1) x_2 + \alpha(x_1) d(x_2)$ holds for all $x_1, x_2 \in R$, then D is termed generalized α -derivation with determined α -derivation d .

In recent years, many authors have proved commutative theorems for prime rings with derivation, generalized derivation, α -derivation and generalized α -derivation. Also many researchers have generalized results to ideals and Lie ideals of ring. Asraf and Rehman proved that R prime ring with $(0) \neq I$ ideal must be commutative if it contains a derivation d providing either of the properties $d(xy) + xy \in$

Z or $d(xy) - xy \in Z$ for all $x, y \in R$ (Ashraf M, Rehman N, 2001). In (Ashraf M, Asma A, Shakir A, 2007), the authors showed that commutativity of R prime ring with generalized derivation f for many different conditions, i.e. (i) $f(xy) \bar{+} xy \in Z$, (ii) $f(xy) \bar{+} yx \in Z$, (iii) $f(x)f(y) \bar{+} xy \in Z$. Later that, these conditions are investigated for lie ideals of prime ring R (Gölbaşı Ö, Koç E, 2009). In (Nawas and Al-Omary, 2018), Abu Nawas and Al-Omary showed that if I is a left ideal of R prime ring with generalized derivation, then R is commutative under several conditions for I .

In this study, we generalize to study on right ideals with generalized derivation to generalized α -derivation. Throughout the paper, we take R is a prime ring, $0 \neq I$ is a right ideal of R and $0 \neq D: R \rightarrow R$ is a generalized α -derivation with determined α -derivation d such that $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$. We study following conditions and prove that R is commutative ring. (i) $[D(x_1), x_1] \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. (ii) $D(x_1) \circ x_1 \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. (iii) $[D(x_1), D(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (iv) $D(x_1) \circ D(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (v) $[D(x_1), D(x_2)] - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (vi) $D(x_1) \circ D(x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (vii) $D[x_1, x_2] - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (viii) $D(x_1 \circ x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (ix) $[D(x_1), \alpha(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (x) $D(x_1) \circ \alpha(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$.

In addition, we investigate commutative property of prime ring R for two generalized α -derivations $0 \neq D, H: R \rightarrow R$ with determined α -derivations $d, h: R \rightarrow R$ respectively. We study following conditions and prove that R is commutative ring. (i) $[D(x_1), H(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (ii) $D[x_1, x_2] - [x_2, H(x_1)] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (iii) $D(x_1 \circ x_2) - x_2 \circ H(x_1) \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. (iv) $[D(x_1), x_1] - [x_1, H(x_1)] \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. (v) $D(x_1) \circ x_1 - x_1 \circ H(x_1) \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$.

MATERIALS AND METHODS

In this section, the common definitions and some well-known informations used in the article are given.

Following identities is provided for commutator and anticommutator for all $x_1, x_2, x_3 \in R$.

- $[x_1x_2, x_3] = x_1[x_2, x_3] + [x_1, x_3]x_2$
- $[x_1, x_2x_3] = [x_1, x_2]x_3 + x_2[x_1, x_3]$
- $(x_1x_2) \circ x_3 = x_1(x_2 \circ x_3) - [x_1, x_3]x_2 = (x_1 \circ x_3)x_2 + x_1[x_2, x_3]$
- $x_1 \circ (x_2x_3) = (x_1 \circ x_2)x_3 - x_2[x_1, x_3] = x_2(x_1 \circ x_3) + [x_1, x_2]x_3$

Remark 1 Let R be ring and α be an automorphism of R .

i. Suppose that I is right ideal of R , then $\alpha(I)$ is right ideal of R .

ii. If $\alpha(x_1) \in Z(R)$ then $x_1 \in Z(R)$

Remark 2 For an elements $x_1 \in Z(R)$ and $x_2 \in R$ prime ring, if $x_1x_2 \in Z(R)$ then $x_2 \in Z(R)$ or $x_1 = 0$.

Remark 3 If $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, then there is a fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$.

Lemma 4 (Abu Nawas M. K, Al-Omary R. M, 2018, Lemma 2.5) Let R be a prime ring and $(0) \neq I$ be a left ideal of R such that

(a) $[x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$, or

(b) $x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$.

Then R is commutative.

RESULTS AND DISCUSSION

Throughout the paper, we take R is a prime ring, $I \neq (0)$ is a right ideal of R , α is an automorphism of R and $0 \neq D, H: R \rightarrow R$ are generalized α -derivations determined with α -derivations d and h such that $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$ and $Z(R) \cap h(Z(R)) \neq (0)$.

Lemma 3.1 If (i) or (ii) is provided for all $x_1, x_2 \in I$, then R is commutative.

(i) $[\alpha(x_2), x_1] \in Z(R)$

(ii) $\alpha(x_2) \circ x_1 \in Z(R)$

Proof. i. Let $[\alpha(x_2), x_1] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. Then $[[\alpha(x_2), x_1], r] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r \in R$. Replacing x_1 by $x_1\alpha(x_2)$, we have $0 = [[\alpha(x_2), x_1\alpha(x_2)], r]$. Using hypothesis in this equation, we get $[\alpha(x_2), x_1][\alpha(x_2), r] = 0$. Replacing r by rx_1 , we find $[\alpha(x_2), x_1]r[\alpha(x_2), x_1] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r \in R$. Since R is a prime ring, we obtain

$$[\alpha(x_2), x_1] = 0 \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Replacing x_1 by x_1r and using above relation, we get $x_1[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r \in R$. Hence, $I[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_2 \in I, r \in R$. Since $0 \neq I$ is a right ideal and R is a prime ring, we have $[\alpha(I), r] = 0$ for all $r \in R$. Hence, we obtain $\alpha(I) \subset Z(R)$. From the Remark 1 and (Mayne, Lemma 3), R is commutative.

ii. Let $\alpha(x_2) \circ x_1 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. Then $[\alpha(x_2) \circ x_1, r] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r \in R$. Replacing x_1 by $x_1\alpha(x_2)$, we have $0 = [\alpha(x_2) \circ x_1\alpha(x_2), r]$. Using hypothesis in this equation, we get

$(\alpha(x_2) \circ x_1)[\alpha(x_2), r] = 0$. Replacing r by rt for any $t \in R$, we find $(\alpha(x_2) \circ x_1)t[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r, t \in R$. Since R is a prime ring, we obtain

$$\alpha(x_2) \circ x_1 = 0 \text{ or } [\alpha(x_2), r] = 0 \text{ for all } x_1, x_2 \in I, r \in R.$$

Let $C = \{x_2 \in I \mid \alpha(x_2) \circ x_1 = 0 \text{ for all } x_1 \in I\}$ and $D = \{x_2 \in I \mid [\alpha(x_2), r] = 0 \text{ for all } r \in R\}$. C and D are subgroups of additive group I whose $I = C \cup D$, but I can not be written as a union of its two proper subgroups. So, $I = C$ or $I = D$. If $I = C$, then $\alpha(x_2) \circ x_1 = 0$ for all $x_1, x_2 \in I$. Replacing x_1 by x_1r , we get $x_1[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_1, x_2 \in I, r \in R$. Hence, $I[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_2 \in I, r \in R$. Since $0 \neq I$ is a right ideal and R is a prime ring, we have $[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_2 \in I, r \in R$. So, $[\alpha(x_2), r] = 0$ for all $x_2 \in I, r \in R$ in both cases. Hence, we obtain $\alpha(I) \subset Z(R)$. From the Remark 1 and the (Mayne, Lemma 3), R is commutative.

Theorem 3.2 *If (i) or (ii) is provided for all $x_1 \in I$, then R is commutative.*

(i) $[D(x_1), x_1] \in Z(R)$

(ii) $D(x_1) \circ x_1 \in Z(R)$

Proof. i. Let $[D(x_1), x_1] \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. Replacing x_1 by $x_1 + x_2$, we get

$$[D(x_1), x_2] + [D(x_2), x_1] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.1)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.1), we get $[D(x_1), x_2]u + x_2[D(x_1), u] + D(x_2)[u, x_1] + [D(x_2), x_1]u + \alpha(x_2)[d(u), x_1] + [\alpha(x_2), x_1]d(u) \in Z(R)$.

In this expression, using $u, d(u) \in Z(R)$ and Equation (3.1), we have

$$[\alpha(x_2), x_1]d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we obtain

$$[\alpha(x_2), x_1] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From the Lemma 3.1, R is commutative.

ii. Let $D(x_1) \circ x_1 \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. Replacing x_1 by $x_1 + x_2$, we have

$$D(x_1) \circ x_2 + D(x_2) \circ x_1 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.2)$$

Since $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.2), we obtain $(D(x_1) \circ x_2)u - x_2[D(x_1), u] + (D(x_2) \circ x_1)u + D(x_2)[u, x_1] + (\alpha(x_2) \circ x_1)d(u) + \alpha(x_2)[d(u), x_1] \in Z(R)$.

In this expression, using $u, d(u) \in Z(R)$ and Equation (3.2), we get

$$(\alpha(x_2) \circ x_1)d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we have

$$\alpha(x_2) \circ x_1 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From the Lemma 3.1, R is commutative.

Lemma 3.3 *If (i) or (ii) is provided for all $x_1, x_2 \in I$, then R is commutative.*

(i) $[D(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R)$

(ii) $D(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R)$

Proof. *i.* Let

$$[D(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.3)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_1 by x_1u in Equation (3.3), we have

$$[D(x_1), \alpha(x_2)]u + D(x_1)[u, \alpha(x_2)] + \alpha(x_1)[d(u), \alpha(x_2)] + [\alpha(x_1), \alpha(x_2)]d(u) \in Z(R)$$

In this expression, using $u, d(u) \in Z(R)$ and Equation (3.3), we get

$$[\alpha(x_1), \alpha(x_2)]d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we obtain

$$[\alpha(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Using the fact that α is automorphism, we get $\alpha([x_1, x_2]) \in Z(R)$. So, from the Remark 1, $[x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we obtain R is commutative.

ii. Let

$$D(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.4)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_1 by x_1u in Equation (3.4), we have $(D(x_1) \circ \alpha(x_2))u + D(x_1)[u, \alpha(x_2)] + \alpha(x_1)[d(u), \alpha(x_2)] + (\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) \in Z(R)$.

In this expression, using $u, d(u) \in Z(R)$ and Equation (3.4), we have

$$(\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we obtain

$$\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Using the fact that α is automorphism, we get $\alpha(x_1 \circ x_2) \in Z(R)$. So, from the Remark 1, $x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we get R is commutative.

Theorem 3.4 *If (i), (ii), (iii) or (iv) is provided for all $x_1, x_2 \in I$, then R is commutative.*

$$(i) [D(x_1), D(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$$

$$(ii) D(x_1) \circ D(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$$

$$(iii) [D(x_1), D(x_2)] - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$$

$$(iv) D(x_1) \circ D(x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R)$$

Proof. *i.* By assumption,

$$[D(x_1), D(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.5)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.5) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we have

$$[D(x_1), D(x_2)]u + [D(x_1), \alpha(x_2)]d(u) - [x_1, x_2]u \in Z(R).$$

Using Equation (3.5), we obtain

$$[D(x_1), \alpha(x_2)]d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From Remark 2, we get

$$[D(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, R is commutative from Lemma 3.3.

ii. By assumption,

$$D(x_1) \circ D(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.6)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we choose fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$.

Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.6) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we obtain

$$(D(x_1) \circ D(x_2))u + (D(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) - (x_1 \circ x_2)u \in Z(R).$$

Using Equation (3.6), we get

$$(D(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From Remark 2, we have

$$D(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, R is commutative from Lemma 3.3.

iii. By assumption,

$$[D(x_1), D(x_2)] - x_1 \circ x_2 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.7)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.7) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we have $[D(x_1), D(x_2)]u + [D(x_1), \alpha(x_2)]d(u) - (x_1 \circ x_2)u \in Z(R)$.

Using Equation (3.7), we obtain

$$[D(x_1), \alpha(x_2)]d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From Remark 2, we get

$$[D(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, R is commutative from Lemma 3.3.

iv. By assumption,

$$D(x_1) \circ D(x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.8)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.8) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we obtain $(D(x_1) \circ D(x_2))u + (D(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) - [x_1, x_2]u \in Z(R)$.

Using Equation (3.8), we get

$$(D(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From Remark 2, we have

$$D(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, R is commutative from Lemma 3.3.

Theorem 3.5 *If (i), (ii), (iii) or (iv) is provided for all $x_1, x_2 \in I$, then R is commutative.*

- (i) $D([x_1, x_2]) - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$
- (ii) $D(x_1 \circ x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R)$
- (iii) $[D(x_1), \alpha(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$
- (iv) $D(x_1) \circ \alpha(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R)$

Proof. i. Let

$$D([x_1, x_2]) - x_1 \circ x_2 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.9)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.9), we have $D([x_1, x_2])u + \alpha([x_1, x_2])d(u) - (x_1 \circ x_2)u + x_2[x_1, u] \in Z(R)$.

In this expression, using $u \in Z(R)$ and Equation (3.9), we have

$$\alpha([x_1, x_2])d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we get

$$\alpha([x_1, x_2]) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, from the Remark 1, $[x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we obtain R is commutative.

ii. Let

$$D(x_1 \circ x_2) - [x_1, x_2] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.10)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.10) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we have $D(x_1 \circ x_2)u + \alpha(x_1 \circ x_2)d(u) - [x_1, x_2]u \in Z(R)$.

Using Equation (3.4), we have

$$\alpha(x_1 \circ x_2)d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we obtain

$$\alpha(x_1 \circ x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, from the Remark 1, $x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we have R is commutative.

iii. Let

$$[D(x_1), \alpha(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.11)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_1 by x_1u in Equation (3.11) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we get $[D(x_1), \alpha(x_2)]u + [\alpha(x_1), \alpha(x_2)]d(u) - [x_1, x_2]u \in Z(R)$.

From Equation (3.11), we obtain

$$[\alpha(x_1), \alpha(x_2)]d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we get

$$[\alpha(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Using the fact that α is automorphism, we get $\alpha([x_1, x_2]) \in Z(R)$. So, from the Remark 1, $[x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we get R is commutative.

iv. Let

$$D(x_1) \circ \alpha(x_2) - x_1 \circ x_2 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I. \quad (3.12)$$

From $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$, we choose fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_1 by x_1u in Equation (3.12) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we have $(D(x_1) \circ \alpha(x_2))u + (\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) - (x_1 \circ x_2)u \in Z(R)$

Using Equation (3.12), we have

$$(\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2))d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we obtain

$$\alpha(x_1) \circ \alpha(x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Using the fact that α is automorphism, we get $\alpha(x_1 \circ x_2) \in Z(R)$. So, from the Remark 1, $x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we have R is commutative.

Theorem 3.6 *If (i), (ii) or (iii) is provided for all $x_1, x_2 \in I$, then R is commutative.*

$$(i) [D(x_1), H(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R)$$

$$(ii) D[x_1, x_2] - [x_2, H(x_1)] \in Z(R)$$

$$(iii) D(x_1 \circ x_2) - x_2 \circ H(x_1) \in Z(R)$$

Proof. i) For all $x_1, x_2 \in I$, let

$$[D(x_1), H(x_2)] - [x_1, x_2] \in Z(R). \quad (3.13)$$

By hypothesis, $Z(R) \cap h(Z(R)) \neq (0)$. Then, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq h(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.13) and using $u, h(u) \in Z(R)$, we get $[D(x_1), H(x_2)]u + [D(x_1), \alpha(x_2)]h(u) - [x_1, x_2]u \in Z(R)$.

From Equation (3.13), we obtain

$$[D(x_1), \alpha(x_2)]h(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

In this expression, using $0 \neq h(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we have

$$[D(x_1), \alpha(x_2)] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From the Lemma 3.3, R is commutative.

ii) For all $x_1, x_2 \in I$, let

$$D[x_1, x_2] - [x_2, H(x_1)] \in Z(R). \quad (3.14)$$

By hypothesis, $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$. Then, we take fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.14) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we have $D([x_1, x_2])u + \alpha([x_1, x_2])d(u) - [x_2, H(x_1)]u \in Z(R)$.

From Equation (3.14), we get

$$\alpha([x_1, x_2])d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

In this expression, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we have

$$\alpha([x_1, x_2]) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, from the Remark 1, $[x_1, x_2] \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we obtain R is commutative.

iii) For all $x_1, x_2 \in I$, let

$$D(x_1 \circ x_2) - x_2 \circ H(x_1) \in Z(R). \quad (3.15)$$

By hypothesis, $Z(R) \cap d(Z(R)) \neq (0)$. Then, we choose fixed element $0 \neq u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u) \in Z(R)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.15) and using $u, d(u) \in Z(R)$, we get $D(x_1 \circ x_2)u + \alpha(x_1 \circ x_2)d(u) - (x_2 \circ H(x_1))u \in Z(R)$.

From Equation (3.15), we obtain

$$\alpha(x_1 \circ x_2)d(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

In this expression, using $0 \neq d(u) \in Z(R)$ and Remark 2, we have

$$\alpha(x_1 \circ x_2) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

So, from the Remark 1, $x_1 \circ x_2 \in Z(R)$ for all $x_1, x_2 \in I$. From the Lemma 4, we have R is commutative.

Theorem 3.7 Suppose that $\{u \in Z(R) | 0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R), d(u) \neq \bar{\Gamma}h(u)\} \neq \emptyset$. If (i) or (ii) is provided for all $x_1 \in I$, then R is commutative.

$$(i) [D(x_1), x_1] - [x_1, H(x_1)] \in Z(R)$$

$$(ii) D(x_1) \circ x_1 - x_1 \circ H(x_1) \in Z(R)$$

Proof. i. Let $[D(x_1), x_1] - [x_1, H(x_1)] \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. Replacing x_1 by $x_1 + x_2$ for any $x_2 \in I$, we get

$$[D(x_1), x_2] + [D(x_2), x_1] - [x_1, H(x_2)] - [x_2, H(x_1)] \in Z(R). \quad (3.16)$$

From the definition of the set $\{u \in Z(R) | 0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R), d(u) \neq \bar{\Gamma}h(u)\} \neq \emptyset$, we conclude that there is a fixed element $u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R)$ and $d(u) \neq \bar{\Gamma}h(u)$. If u was zero element, $d(u)$ would be also zero element. So, $0 \neq u$, since $0 \neq d(u)$. Replacing x_2 by x_2u in Equation (3.16) and using $u, d(u), h(u) \in Z(R)$, we get $[D(x_1), x_2]u + [D(x_2), x_1]u + [\alpha(x_2), x_1]d(u) - [x_1, H(x_2)]u - [x_1, \alpha(x_2)]h(u) - [x_2, H(x_1)]u \in Z(R)$.

From Equation (3.16), we have

$$[\alpha(x_2), x_1]d(u) - [x_1, \alpha(x_2)]h(u) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Using equation $-[x_1, \alpha(x_2)] = [\alpha(x_2), x_1]$, we get

$$[\alpha(x_2), x_1](d(u) + h(u)) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R), d(u) \neq -h(u)$ and Remark 2, we obtain

$$[\alpha(x_2), x_1] \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From the Lemma 3.1, R is commutative.

ii. Let $D(x_1) \circ x_1 - x_1 \circ H(x_1) \in Z(R)$ for all $x_1 \in I$. Replacing x_1 by $x_1 + x_2$ for any $x_2 \in I$, we get

$$D(x_1) \circ x_2 + D(x_2) \circ x_1 - x_1 \circ H(x_2) - x_2 \circ H(x_1) \in Z(R). \quad (3.17)$$

From the definition of the set $\{u \in Z(R) | 0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R), d(u) \neq \bar{\Gamma}h(u)\} \neq \emptyset$, we conclude that there is a fixed element $u \in Z(R)$ which $0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R)$ and $d(u) \neq \bar{\Gamma}h(u)$. If u was zero element, $d(u)$ would be also zero element. So, $0 \neq u$, since $0 \neq d(u)$. Replacing x_2 by

x_2u in Equation (3.17) and using $u, d(u), h(u) \in Z(R)$, we get $(D(x_1) \circ x_2)u + (D(x_2) \circ x_1)u + (\alpha(x_2) \circ x_1)d(u) - (x_1 \circ H(x_2))u - (x_1 \circ \alpha(x_2))h(u) - (x_2 \circ H(x_1))u \in Z(R)$.

From Equation (3.17), we have

$$(\alpha(x_2) \circ x_1)d(u) - (x_1 \circ \alpha(x_2))h(u) \in Z(R).$$

Using equation $x_1 \circ \alpha(x_2) = \alpha(x_2) \circ x_1$, we get

$$(\alpha(x_2) \circ x_1)(d(u) - h(u)) \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

Hence, using $0 \neq d(u), 0 \neq h(u) \in Z(R), d(u) \neq h(u)$ and Remark 2, we obtain

$$\alpha(x_2) \circ x_1 \in Z(R) \text{ for all } x_1, x_2 \in I.$$

From the Lemma 3.1, R is commutative.

CONCLUSION

Prime rings with generalized α -derivations are commutative under different conditions. In this study showed that, previous studies are also provided for right ideals of prime rings with generalized α -derivations. Also, prime rings with two generalized α -derivations are also commutative for different conditions.

REFERENCES

- Abu Nawas M. K, Al-Omary R. M, 2018. On ideals and commutativity of prime rings with generalized derivations. *European Journal of Pure and Applied Mathematics*, 11(1): 79-89.
- Argac N, 2004. On near-rings with two-sided α -derivations. *Turk. J.Math*, 28: 195-204.
- Ashraf M, Rehman N, 2001. On derivations and commutativity in prime rings. *East-West J. Math.*, 3(1): 87-91.
- Ashraf M, Asma A, Shakir A, 2007. Some commutativity theorems for rings with generalized derivations. *Southeast Asian Bull. of Math.*, 31:415-421.
- Bresar M, 1991. On the distance of the composition of two derivations to the generalized derivations. *Glaskow Math. J*, 33: 89-93.
- Chang J. C, 2009. Right generalized (α, β) -derivations having power central values. *Taiwanese J. Math*, 13(4): 1111-1120.
- Gölbaşı Ö, Koç E, 2009. Notes on commutativity on prime rings with generalized derivation. *Commun Fac. Sci. Univ. Ank. Series A1*, 58(2): 39-46.
- Herstein I. N, 1979. A note on derivations II. *Canad. Math. Bull.* 22: 509-511.
- Mayne J. H, 1984. Centralizing mappings of prime rings. *Canad. Math. Bull*, 27: 122-126.
- Posner E. C, 1957. Derivations in prime rings. *Proc. Amer. Math. Soc.* 8: 1093-1100.

Eğrilik Teorisi Kullanarak Regle Yüzey Tasarlama Yeni Bir Yaklaşım

Fatma GÜLER^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada küresel gösterge eğrisi tarafından üretilen regle yüzeyler için yeni bir yaklaşım elde edildi. Üreteç çatısı yardımıyla striksiyon eğrisi dayanak eğrisi olarak alınan regle yüzey araştırıldı. Regle yüzeylerin eğrilik teorisi kullanılarak striksiyon eğrisinin yüzey üzerinde geodezik eğri ve asimptotik eğri olması için teoremler verildi. Ayrıca, regle yüzeyin Gauss ve ortalama eğrilikleri ile temel formları hesaplandı. Küresel gösterge eğrisi tarafından üretilen regle yüzeye örnek verildi.

Anahtar Kelimeler: Regle Yüzey, Asimptotik Eğri, Geodezik Eğri, Üreteç Çatı.

A New Approach for Designing Ruled Surface Using the Curvature Theory

ABSTRACT: In this paper, we obtain new approach ruled surface generated by a curve on the surface of sphere called the spherical indicatrix. We expressed ruled surface which the striction curve of the surface will be taken as the base curve using the generator trihedron. We have given theorems for to be the asymptotic and geodesic curve on the surface of the striction curve using the curvature theory of the ruled surfaces. Also, we have calculated the Gaussian and the mean curvature of the ruled surface. We illustrate ruled surface generated by a curve on the surface of sphere called the spherical indicatrix.

Keywords: Ruled surface, Asymptotic curve, Geodesic curve, Generator trihedron.

¹ Fatma GÜLER (Orcid ID: 0000-0002-5107-8436), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 55200, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Fatma GÜLER e-mail: f.guler@omu.edu.tr

GİRİŞ

Regle yüzeyler, eğri boyunca bir doğrunun hareketi ile oluşan yüzeylerdir. Bu yüzeyler geometrik modellemede en basit nesnelere biridir. Nesnelere koordinat düzleminde noktalarla oluşur. Nesnenin pozisyonu x , y ve z koordinatları ile belirlidir. Bu koordinatlar, bu nesneyi belirli bir yöne döndürerek bulunabilir. Regle yüzeyler inşaat mühendisliğinde, gemilerde ve araba tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir parametrelili doğrular kümesi bir regle yüzey oluşturur, (J. Hoschek 1973; V. Hlavaty 1945). 3-boyutlu Öklid uzayında kinematik ve konumsal mekaniği incelemek için regle yüzeylerin eğrilik teorisi gereklidir, (Kirson, Y., 1975; Karadağ, H. B. ve ark., 2014.).

Eğrilik teorisi, doğru ve düzlemlerin basit geometrik özelliklerini inceler ve uzay katı hareketlerini belirlemenin en kolay yoludur. Ayrıca, hareketli katı cismin hız ve ivme dağılımı ile ilgilenir. Eğrilik teorisinden elde edilen sonuçlar, küresel, düzlemsel ve uzaysal mekanizmaların sentezine ve analizine uygulanır. Uzayda katı bir nesneye sabitlenmiş bir nokta ve bir doğru bir regle yüzey çizer. Bir regle yüzeyin diğer yüzeylerde olmayan striksiyon eğrisi olarak adlandırılan eşsiz bir eğri vardır. Bu eğri, komşu iki ana doğru arasındaki ortak bir dik çizgi yardımı ile en kısa mesafe olarak tanımlanır. (Ryuh, 1989), çalışmasında, bir robot uç hareketinin diferansiyel özelliklerini ve robot ucuna sabitlenmiş bir noktanın hızını ve ivmesini belirlemek için eğrilik teorisini kullandı. Bu metod eğrinin geometrik modelleme tekniğini kullanarak regle yüzeyin nasıl üretildiğini göstermektedir. (Mc Carthy ve Roth,1987), bir regle yüzeyin eğrilik teorisinin hem skaler hem de dual formüllerini elde ederek bu iki formül arasında bağıntılar verdi. (Oh Y. S ve ark., 2017) yazarlar çalışmalarında regle yüzeyin dual eğrilik teorisini kullanarak robot yörüngesinin diferansiyel özellerini incelediler. (Güler F., ve Kasap E., 2018) çalışmalarında regle yüzeylerin eğrilik teorisini kullanarak robot yörünge

planlaması için yeni bir metod verdiler. Bu metod ile robotun bir sonraki konumu ve diferansiyel özelliklerinin hesaplanabildiğini gösterdiler. Ayrıca regle yüzeylerin eğrilik teorisi ile ilgili Minkowski uzayında bir çok çalışma mevcuttur, (Ekici ve ark.,2008; Turhan ve Ayyıldız, 2011; Karadağ ve ark.,2014; Şahiner ve ark.,2016; Şahiner ve ark.,2018). Bu çalışmada, dayanak eğrisi striksiyon eğrisi olan regle yüzey için eğrilik teorisi kullanılarak Gauss, ortalama eğrilikleri ve temel formları hesaplandı. Striksiyon eğrisinin yüzey üzerinde geodezik eğri ve asimptotik eğri olması için teoremler verildi. Ayrıca çalışmamızı doğrulayan örnek verildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Regle yüzey için bir parametrik gösterim

$$X(\varphi, v) = \alpha(\varphi) + v\bar{R}(\varphi) \quad (1)$$

yazılabilir. Burada $\alpha(\varphi)$ yüzeyin dayanak eğrisi ve $\bar{R}(\varphi)$ küresel gösterge eğrisidir.

Regle yüzey φ parametresinin seçiminden bağımsızdır bu nedenle standart bir parametre

$$s(\varphi) = \int_0^\varphi \left| \frac{d\bar{R}}{d\varphi} \right| d\varphi \quad (2)$$

şeklinde alınabilir. Burada $R = \left| \frac{d\bar{R}}{d\varphi} \right|$, $\bar{R}(\varphi)$ nin hızı olarak düşünülebilir.

$\{e, t, g\}$, X regle yüzeyinin üreteç çatısı olarak adlandırılır. Burada $e = \bar{R}/|R|$, $t = \bar{R}'$ ve $g = e \times t$ birim vektörlerdir, sırasıyla regle yüzeyin, \bar{R} doğrultusunda birim vektörü, merkez normal ve asimptotik normali olarak adlandırılır. Üreteç çatısının türev formülleri

$$\begin{bmatrix} de/ds \\ dt/ds \\ dg/ds \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1/R & 0 \\ -1/R & 0 & \gamma/R \\ 0 & -\gamma/R & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ t \\ g \end{bmatrix} \quad (3)$$

ile verilir. Burada γ fonksiyonu küresel gösterge eğrisinin geodezik eğriliğidir, (Kirson, Y., 1975). Küresel gösterge eğrisi yardımıyla γ fonksiyonu

$$\gamma = \frac{e \times de/d\phi \cdot d^2e/d\phi^2}{|de/d\phi|^3}, \quad (4)$$

şeklinde tanımlanır, (Guggenheimer, H., 1977). Burada “.” işlemleri Öklid iç çarpım işlemidir. $X(s, v) = \alpha(s) + ve(s)$ regle yüzeyinin striksiyon eğrisi

$$\beta(s) = \alpha(s) - \mu(s)e(s) \quad (5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$\mu = \alpha'(s) \cdot \bar{R}'(s) \quad (6)$$

uzaklığı dayanak eğrisinin striksiyon eğrisine uzaklığıdır. (5) denkleminde s parametresine göre türev alınır

$$\frac{d\beta}{ds} = \left(\frac{d\beta}{ds} \cdot e\right)e + \left(\frac{d\beta}{ds} \cdot t\right)t + \left(\frac{d\beta}{ds} \cdot g\right)g \quad (7)$$

elde edilir. Böylece striksiyon eğrisinin teğet vektörü üreteç çatısına bağlı olarak

$$\frac{d\beta}{ds} = \Gamma(s)e(s) + \Delta(s)g(s) \quad (8)$$

yazılır. Burada

$$\begin{aligned} \Gamma(s) &= (1/R)d\alpha/ds \cdot e(s) - R d\mu/ds \\ \Delta(s) &= (1/R)d\alpha/ds \cdot e(s) \times de/ds. \end{aligned} \quad (9)$$

fonksiyonlarına $X(s, v)$ regle yüzeyinin eğrilik fonksiyonları denir, (O'Neill, B., 1966). X regle yüzeyi bu fonksiyonlar ile tamamen bellidir.

$\alpha(s)$ eğrisi boyunca Frenet çatısı $\{t(s), n(s), b(s)\}$ olmak üzere

$$t(s) = \alpha'(s), \quad n(s) = \alpha''(s)/|\alpha''(s)|, \quad b(s) = t(s) \times n(s)$$

vektörleri sırasıyla eğrinin teğet, asli normal ve binormal vektörleri olarak tanımlanır. Frenet formüllerinin türev formülleri matris formunda

$$\begin{bmatrix} t' \\ n' \\ b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t \\ n \\ b \end{bmatrix} \quad (10)$$

şeklinde yazılır, (O'Neill, B., 1966). Burada κ ve τ , $\alpha(s)$ eğrisinin eğrilik ve burulmasıdır. Üreteç vektörü e ve $\alpha(s)$ eğrisinin binormal vektörü b arasındaki açı η olsun. Burada, Frenet çatısı ve üreteç çatısının merkez normal vektörleri aynıdır. Bu çatılar arasındaki ilişki matris formunda, (Ryuh, B. S., 1989.)

$$\begin{bmatrix} e \\ t \\ g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\sin \eta & \cos \eta \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \eta & \sin \eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t \\ n \\ b \end{bmatrix}, \quad (11)$$

şeklinde yazılır. Böylece eğrinin Frenet elemanları için

$$t = \bar{R}' = Rr', \quad n = \frac{1}{\kappa}t', \quad b = t \times n \quad \text{ve} \quad \kappa = |t'|$$

yazılabilir. Ayrıca eğrinin burulması merkez normal vektörünün dönme açısının açılmal hızına eşittir, (Ryuh B. S., 1989). Yani

$$\eta' = -\tau. \quad (12)$$

dir.

Tanım 1. Yüzey üzerinde bir eğrinin yüzeyin asimptotik çizgisi olması için gerekli ve yeterli koşul k_n normal eğriliğinin sıfır olmasıdır. Ayrıca, yüzey üzerindeki eğrinin yüzeyin geodezik çizgisi olması için gerek ve yeter koşul k_g geodezik eğriliğinin sıfır olmasıdır, (O'Neill, B., 1966).

Tanım 2. Denklemi $X(s, v) = \alpha(s) + ve(s)$ olan bir regle yüzeyin dağılma parametresi

$$P_e = \frac{\det(\alpha'(s), e(s), e'(s))}{|e'(s)|^2} \quad (13)$$

ile tanımlıdır, (O'Neill, B., 1966).

Teorem: Denklemi $X(s, v) = \alpha(s) + ve(s)$ olan bir regle yüzeyin açılabilir olması için gerekli ve yeterli koşul

$$\det(\alpha'(s), e(s), e'(s)) = 0 \quad (14)$$

dir, (O'Neill, B., 1966). Regle yüzeyin Gauss eğriliği $K(s, v)$ ve ortalama eğriliği $H(s, v)$

$$K(s, v) = \frac{LN - M^2}{EG - F^2}, \quad H(s, v) = \frac{GL + EN - 2FM}{2(EG - F^2)} \quad (15)$$

dir. Burada $X(s, v)$ regle yüzeyi üzerinde birinci temel form elemanları

$$E = |X_s|^2, \quad F = X_s \cdot X_v, \quad G = |X_v|^2 \quad (16)$$

ve ikinci temel form elemanları

$$L = X_{ss} \cdot X_s \times X_v, \quad N = X_{vv} \cdot X_s \times X_v, \quad M = X_{sv} \cdot X_s \times X_v \quad (17)$$

şeklindedir. Böylece $X(s, v)$ regle yüzeyinin birinci ve ikinci temel formları sırasıyla,

$$\beta'(s) = (\Delta(s) \cos \eta - \Gamma(s) \sin \eta) n + (\Gamma(s) \cos \eta + \Delta(s) \sin \eta) b \quad (20)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 19. dan s ve v parametrelerine göre türev alınır ve Eşitlik 11. kullanılırsa $X(s, v)$ yüzeyinin parametre eğrileri

$$X_s(s, v) = \beta'(s) + v \bar{R}'(s), \quad (21)$$

$$X_v(s, v) = \bar{R}(s) = e^{|\bar{R}|} = R(-\sin \eta n + \cos \eta b)$$

$$X_{ss}(s, v) = \kappa(\Gamma \sin \eta - \Delta \cos \eta) t + (\Delta' \cos \eta - \Gamma \sin \eta + v \kappa) n + (\Gamma \cos \eta + \Delta' \sin \eta) b$$

$$X_{sv}(s, v) = t \quad X_{vv}(s, v) = 0 \quad (22)$$

şeklinde hesaplanır. Böylece Eşitlik 21. kullanılırsa X yüzeyinin birim normal vektör alanı Frenet çatısına göre

$$\bar{N}(s, v) = \frac{X_s \times X_v}{|X_s \times X_v|} = \frac{\Delta t - v \cos \eta n - v \sin \eta b}{\sqrt{\Delta^2 + v^2}} \quad (23)$$

olarak bulunur.

Eşitlik 20. den türev alınır ve Eşitlik 12. ve Eşitlik 23. kullanılırsa $v=0$ için dayanak eğrisinin geodezik eğriliği ve normal eğriliği

$$k_g = \bar{N} \times \beta' \cdot \beta'' = \Delta \Gamma' - \Gamma \Delta' \quad (24)$$

$$I = E(du)^2 + 2Fdudv + G(dv)^2, \quad (18)$$

$$II = L(du)^2 + 2Mdudv + N(dv)^2$$

denklemleriyle verilir, (O'Neill, B., 1966).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, amacımız eğrilik teorisi kullanarak küresel gösterge eğrisi tarafından üretilen regle yüzeyin dayanak eğrisi olarak striksiyon eğrisi olarak alındığında yüzeyin diferansiyel özelliklerinin yeniden hesaplanmasını sağlamaktır. Yüzey için bir parametrik denklem

$$X(s, v) = \beta(s) + v \bar{R}(s) \quad (19)$$

yazılabilir. Eşitlik 8. ve Eşitlik 11. kullanılırsa striksiyon eğrisinin teğet vektörünün Frenet çatısına göre ifadesi

şeklinde hesaplanır. Eşitlik 21. den s ve v parametrelerine göre tekrar türev alınır, Eşitlik 10. ve Eşitlik 12. kullanılırsa $X(s, v)$ yüzeyi üzerinde X fonksiyonunun ikinci türevleri

$$k_n = \bar{N} \cdot \beta'' = \kappa(\Gamma \sin \eta - \Delta \cos \eta) \quad (25)$$

şeklinde elde edilir.

Eşitlik 13. Kullanılırsa, X regle yüzeyinin dağılma parametresi regle yüzeyin eğriliğine bağlı olarak

$$P_{\bar{R}} = R \Delta. \quad (26)$$

şeklinde bulunur. Böylece, aşağıdaki sonuçlar verilebilir.

Sonuç 1. $X(s, v)$ yüzeyi üzerinde dayanak eğrisi $\beta(s)$ nin geodezik eğri olması için gerek ve yeter koşul $\frac{\Delta}{\Gamma} = \text{sabit}$ olmasıdır.

Sonuç 2. $X(s, v)$ yüzeyi üzerinde dayanak eğrisi $\beta(s)$ nin asimptotik eğri olması için gerek ve yeter koşul $\tan \eta = \frac{\Delta}{\Gamma}$ olmasıdır.

Açılabilir yüzeyler regle yüzeylerin bir alt kümesidir. Bu yüzeylerin doğrultman boyunca yüzey normalleri sabittir. Açılabilir yüzeylerin

ve

$$L = \Delta' R \Gamma \sin^3 \eta + v \kappa R (\Gamma \sin^2 \eta - \Delta \cos^2 \eta) + \Delta R (\kappa \Gamma - \Delta') \cos \eta \sin^2 \eta \\ + R (\kappa \Gamma^2 - \kappa \Delta^2 + \Delta' \Gamma) \cos^2 \eta \sin \eta + \kappa v R (\Gamma - \Delta) \sin \eta \cos \eta - \Delta R (\Delta' + \kappa \Gamma) \cos^3 \eta, \\ N = 0, \quad M = R \Delta$$

şeklinde hesaplanır.

Sonuç 4. $X(s, v)$ regle yüzeyinin Gauss eğriliği K ve ortalama eğriliği H

$$K = -\frac{\Delta^2}{\Delta^2 + v^2},$$

$$H = \frac{R}{2(\Delta^2 + v^2)} \left(\begin{aligned} &\Delta' (\Gamma \sin^3 \eta - \Delta \cos^3 \eta) + v \kappa (\Gamma \sin^2 \eta - \Delta \cos^2 \eta) \\ &+ \kappa v (\Gamma - \Delta) \sin \eta \cos \eta + \Delta (\kappa \Gamma - \Delta') \sin \eta + (\kappa \Gamma^2 - \kappa \Delta^2 + \Delta' \Gamma) \cos \eta - \frac{2\Delta \Gamma}{R} \end{aligned} \right)$$

şeklinde elde edilir.

Sonuç 5. $X(s, v)$ yüzeyinin birinci ve ikinci temel formları

$$I = (\Gamma^2 + \Delta^2 + v^2) ds^2 + 2R \Gamma ds dv + R^2 dv^2, \\ II = \left(\begin{aligned} &\Delta' R \Gamma \sin^3 \eta + v \kappa R (\Gamma \sin^2 \eta - \Delta \cos^2 \eta) + \Delta R (\kappa \Gamma - \Delta') \cos \eta \sin^2 \eta \\ &+ R (\kappa \Gamma^2 - \kappa \Delta^2 + \Delta' \Gamma) \cos^2 \eta \sin \eta + \kappa v R (\Gamma - \Delta) \sin \eta \cos \eta - \Delta R (\Delta' + \kappa \Gamma) \cos^3 \eta \end{aligned} \right) ds^2 \\ + (2R \Delta) ds dv$$

şeklinde hesaplanır.

Örnek : $\alpha(s) = \left(\frac{3}{5} \cos(s), \frac{3}{5} \sin(s), \frac{4}{5} s \right)$ dayanak eğrisi ve

$\bar{R} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos^2(s), \frac{1}{\sqrt{2}} \sin^2(s), \frac{1}{2} \sin(2s) \right)$ doğrultman vektörüne sahip bir regle yüzeyin

parametrik denklemi $X(s, v) = \alpha(s) + v \bar{R}(s)$, olmak üzere bu yüzeyin striksiyon eğrisi

yüzeyin tüm noktalarında Gauss eğrilikleri sıfırdır. Bu yüzeyler, geometrik tasarım, yüzey analizi ve üretim sistemlerinde kullanılır.

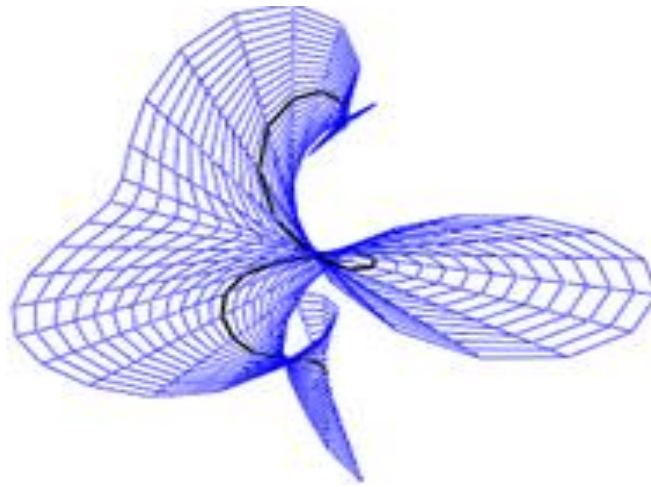
Sonuç 3. Eşitlik 19. da verilen regle yüzeyin açılabilir olması için gerek ve yeter koşul $\Delta = 0$ olmasıdır.

Eşitlik 10. , Eşitlik 12. ve Eşitlik 22. kullanılırsa $X(s, v)$ yüzeyinin birinci ve ikinci temel form elemanları

$$E = \Gamma^2 + \Delta^2 + v^2, \quad F = R \Gamma, \quad G = R^2$$

$$\beta(s) = \begin{pmatrix} \frac{3}{5} \cos s - \frac{3}{5\sqrt{2}} \cos^2 s \sin 2s (\cos s + \sin s) - \frac{4}{5} \cos 2s \cos^2 s, \\ \frac{3}{5} \sin s - \frac{3}{5\sqrt{2}} \sin 2s \sin^2 s (\sin s + \cos s) - \frac{4}{5} \cos 2s \sin^2 s, \\ \frac{4}{5} s - \frac{3}{10} (\sin 2s)^2 (\sin s + \cos s) - \frac{2\sqrt{2}}{5} \cos 2s \sin 2s \end{pmatrix}$$

şeklinde hesaplanır. Böylece dayanak eğrisi striksiyon eğrisi alındığında küresel gösterge eğrisinin çizdiği regle yüzeyin grafiği Şekil 1. ile $-2 < s < 2$, $-2 < v < 2$, değerleri için verilir.



Şekil 1

SONUÇ

Bu çalışmada, Ryuh, B. S., (1989) referanslı çalışmada yer alan regle yüzeyler ile robot uç hareketinin tanımlanması problemi analiz edildi. Söz konusu çalışmada, robot uç hareketi üreteç çatının e yön vektörüne bağlı özel yörüngeler için tanımlanmıştır. Bu çalışmada ise eğrilik teorisi kullanılarak küresel gösterge eğrisi tarafından üretilen regle yüzeyler çalışıldı. Çalışma boyunca bu yüzeyin dayanak eğrisi striksiyon eğrisi alınarak bazı teorem ve sonuçlar elde edildi. Son olarak tanımlanan bu regle yüzeye bir örnek verildi.

KAYNAKLAR

Carthy Mc, Roth B, 1981. The curvature theory of line trajectories in spatial Kinematics, Journal of Mechanical Design, 103(4), 718-724.

- Ekici C, Ünlütürk Y, Dede M, Ryuh B. S, 2008. On Motion of Robot End-Effector Using the Curvature Theory of Timelike Ruled Surfaces with Timelike Rulings. Hindawi Publishing Corporation, Mathematical Problems in Engineering.
- Guggenheimer H, 1977. Differential Geometry, Dover Publications, 378 pp.
- Güler F, Kasap E. 2018. A path planning method for robot end effector motion using the curvature theory of the ruled surfaces. International Journal of Geometric Methods in Modern Physics, 15(03), 1850048.
- Hoschek J, 1973. Integral invarianten von regel flächen, Archiv der Mathematik., XXIV ,218-224.

- Karadağ H. B, Kılıç E, Karadağ M. 2014. On the developable ruled surfaces kinematically generated in Minkowski 3-Space. *Kuwait Journal of Science* 41(1): 21-34.
- Kirson Y, 1975. Curvature theory of in space kinematics, Doctoral dissertation, University of California, Berkley, Calif, USA.
- O'Neill B, 1966. *Elementary Differential Geometry*, Academic Press, New York, 411 pp.
- Oh Y. S, Abhishesh P, Ryuh B. S. 2017. Study on Robot Trajectory Planning by Robot End-Effector Using Dual Curvature Theory of the Ruled Surface. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, 11(3), 577-582.
- Ryuh B. S, 1989. Robot trajectory planing using the curvature theory of ruled surfaces, Doctoral dissertation, Purdue University, West Lafayette, Ind, USA.
- Şahiner B, Kazaz M, Ugurlu H. H. 2016. On the curvature theory of non-null cylindrical surfaces in minkowski 3-space. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, 6(1), 22.
- Şahiner B, Kazaz M, Uğurlu H. H, 2018. Dual Lorentziyen Birim Küresel Timelike Eğrilerin Eğrilik Teorisi Kullanılarak Robot Uç-işlevci Hareketinin İncelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(2), 468-476.
- Turhan T, Ayyıldız N, 2011. On curvature theory of ruled surfaces with lightlike ruling in Minkowski 3 Space. *International Journal of Mathematical Sciences & Applications*. 1(3).

HT-29 Kolon Kanseri Hücre Hattında Senkronizasyon Başlatıcıların Sirkadiyen Ritimdeki Rolü

Dilek ÖZTÜRK¹ Beyza GÖNCÜ^{2*}

ÖZET: Memelilerde merkezi sirkadiyen saat, hipotalamusta konumlanmıştır. Periferal saatleri nöronal ve endokrin sinyaller ile koordine etmektedir. Sirkadiyen saat gen ve proteinlerinin, merkezi saatten bağımsız olarak da periferal hücre ve dokularda ritmik ekspresyona devam ettiği yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir. İmmortalize hücre hatlarında da ritim devam etmekte ancak hücreler arası koordinasyon bozulmaktadır. Hücre hatları kanser ile ilgili yolaklar ve sirkadiyen ritim ilişkisini çalışmak için en elverişli araçlardır. Ancak öncelikle ritmik gen ekspresyonunun devam ettiğinin gösterilmesi gerekmektedir. Hücreler arası senkronizasyonun sağlanması için bazı araçlar kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki amacımız; güçlü senkronizasyon başlatıcılar olan fetal bovin serum ve deksametazonun HT-29 kolon kanseri hücre hattında *PER2* saat geninin ekspresyonu üzerindeki rolünü incelemektir. Bu amaçla; fetal bovin serum veya deksametazon uygulamasını takiben HT-29 hücreleri altı farklı zamanda toplanarak RNA izole edilmiş ve *PER2* ve *ACTB* gen ekspresyonları gerçek zamanlı PZR deneyi ile kantifiye edilmiştir. Sonuçlar Lineer *Cosinor* analizleri ile değerlendirilmiştir. *PER2* genine ait mRNA ekspresyonlarındaki değişim *ACTB* referans geni ile kıyaslanarak değerlendirildiğinde, her iki başlatıcı ile de ritmik ekspresyonun sağlandığı gösterilmiştir. Her iki başlatıcı ile de *Cosinor* analizine göre 18 ve 24 saatlik periyot sürelerinde anlamlı ritmik değişim gösterilmiştir. Ek olarak deksametazon ile başlatılan senkronizasyonda, 24 saatlik periyot süresinde zaman dilimindeki güven aralığının anlamlı olduğu gözlenmiştir. HT-29 hücre hattında iki farklı başlatıcı ile yapılan bu çalışmada sirkadiyen periyot sürelerinin hesaplanmasında başlatıcıların değişkenlik gösterebildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Senkronizasyon, Sirkadiyen ritim, HT-29, FBS, Deksametazon

The Role of Synchronization Mediators in Circadian Rhythm in HT-29 Colon Cancer Cell Line

ABSTRACT: In mammals, the central circadian clock is located in the hypothalamus, coordinating peripheral clocks with neuronal and endocrine signals. It has been shown that circadian clock genes and proteins continue their rhythmic expression in peripheral cells and tissues independent of central clock. The rhythm continues even in the immortalized cell lines, but intercellular coordination is impaired. Cell lines are good mediators for studying cancer-related pathways and circadian rhythm relationships. However, it should first be shown that rhythmic gene expression continues. Some mediators are used to achieve intercellular synchronization. The aim of this study was to investigate the role of strong synchronization initiators, FBS, and dexamethasone, on the expression of the *PER2* clock gene in the HT-29 colon cancer cell line. For this purpose; following FBS or dexamethasone administration, HT-29 cells were harvested at 6 different times to isolate RNA and the *PER2* and *ACTB* gene expressions were quantified by real-time PCR assay. The results were evaluated by Linear *Cosinor* analysis. When the change in mRNA expression of the *PER2* gene was compared to the *ACTB* reference gene, it was shown that rhythmic expression was achieved with both initiators. According to the *Cosinor* analysis, a significant rhythmic change was observed in both 18 and 24 hour periods. However, in the synchronization with dexamethasone, the confidence interval in the time Period was also significant in the 24 hour period. In this study, it was determined that the initiators may vary in the calculation of circadian Periods which was carried out with two different initiators in HT-29 cell line.

Keywords: Synchronization, Circadian rhythm, HT-29, FBS, Dexamethasone

¹Dilek ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-2485-891X), Bezmialem Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakoloji Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye

²Beyza GÖNCÜ (Orcid ID: 0000-0001-6026-8218), Bezmialem Üniversitesi, Deneysel Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Beyza GÖNCÜ, e-mail: bgoncu@bezmialem.edu.tr

GİRİŞ

Sirkadiyen saatler, neredeyse tüm canlı organizmalarda bulunan son derece korunmuş, endojen zamanlayıcılardır. İnsanda bu saatler, uyku-uyanıklık döngüleri ve metabolizma dahil olmak üzere birçok davranışsal ve fizyolojik süreçte 24 saate yakın ritimleri düzenler. Memelilerde, bu günlük ritimler, iç hipotalamusta bulunan merkezi bir sirkadiyen zamanlayıcı olan, suprakiasmatik çekirdek (SCN) tarafından kontrol edilir. Çoğu periferik doku ve hücre, aynı zamanda sirkadiyen saat genlerinden ve proteinlerinden oluşan transkripsiyonel-translasyonel geri besleme döngüleri tarafından sürdürülen sirkadiyen osilatörleri içerir. Temel sarmal döngü proteinleri CLOCK ve BMAL1, bir transkripsiyonel aktivatör kompleksi oluşturmak için heterodimerize olur ve protein ürünleri kendi transkripsiyonunu baskılayan *PER* ve *CRY* baskılayıcı genlerini aktive eder (Dibner, Schibler ve ark. 2010, Tamai, Nakane ve ark. 2018).

Memeli sirkadiyen zamanlama sistemi, hiyerarşik bir yapıya sahiptir, SCN ana osilatör olarak hareket eder ve dokulardaki periferik saatleri koordine eder. Sirkadiyen saatler, zamanı yalnızca yaklaşık olarak ölçebilir ve bu nedenle jeofiziksel zamanla rezonansta kalabilmek için her gün senkronize edilmeleri gerekir. SCN nöronlarının osilatörleri, öncelikle fotik sinyaller aracılığıyla senkronize edilirken, periferik organlara ritmik bilgiyi nöronal ve endokrin sinyaller ile aktarır (Nagoshi, Saini ve ark. 2004, Dibner, Schibler ve ark. 2010).

Periferik dokularda SCN'den bağımsız olarak ritmisite devam etmektedir. Karaciğer, akciğer, böbrek, dalak, pankreas, kalp, mide, iskelet kası, kornea, tiroit ve adrenal bez doku kültürlerinde sirkadiyen saate bağlı gen ekspresyonları güçlü bir şekilde devam etmektedir. SCN lezyonu bulunan farelerde periferik saatler osile olmaya devam eder, ancak ritim eğrilerinin fazları koordine değildir. İmmortalize hücre kültürlerinde de ritim görülmüş ancak osilasyonun senkronize olmadığı tespit edilmiştir. Bu ritimlerin senkronize edilmesi için farklı ritim

başlatıcıları hücre kültürlerinde kullanılmıştır. Periferik saatler için baskın senkronize edicinin SCN'den daha çok besin alımı olduğu çalışmalar ile tespit edilmiştir (Balsalobre, Damiola ve ark. 1998, Nagoshi, Saini ve ark. 2004, Izumo, Sato ve ark. 2006).

Günümüzde, *in vitro* çalışmalarda sirkadiyen ritmin senkronizasyonunun başlatılması için farklı indükleyiciler kullanılmaktadır. Bilinen on farklı senkronizasyon başlatıcısından en yüksek amplitüt oluşturanlar sırasıyla %50 at/bovin serum (FBS), deksametazon (Dex) (glukokortikoid reseptör agonisti), forsokolin (Fsk) ve epidermal büyüme faktörü (EGF)'dür (Izumo, Sato ve ark. 2006).

Çevresel faktörlerde yaşanan değişimlere bağlı olarak 24-saatlik periyot süresi saat genleri sayesinde esnetilerek, gecikme veya uzama gösterebilmektedir. Saat genlerinden Periyod 1 (*PER1*) ve Periyod 2 (*PER2*) ışığa-bağlı yeniden başlatma süresince yüksek hızda ekspresyonları değiştirilerek süreci dengelerler (Cheon, Park ve ark. 2013). Bütün bu süreçler hem periferik dokularda hem de hücre hatlarında senkronizasyon sinyalleri eşliğinde düzenlenir (Minami, Ode ve ark. 2013).

Bu çalışmada amacımız, HT-29 (insan epitelyal kolorektal adenokarsinom) kolon kanseri hücre hattında iki farklı aracı kullanılarak senkronizasyonun başlatılmasında oluşabilecek farklılığın belirlenmesidir. Çalışmada, senkronizasyon başlatıcı olarak besin ve glukokortikoid reseptör agonisti olan Dex kullanılmıştır. Kolon kanserinin dünyadaki en ölümcül üçüncü kanser tipi olması nedeniyle model olarak HT-29 kolon kanser hücreleri seçilmiştir (Siegel, Miller ve ark. 2017). Senkronizasyonun başlatılmasını takiben, sirkadiyen ritme bağlı genlerden *PER2* ekspresyonu kantitatif olarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hücre Kültürü: Çalışmada model olarak HT-29 hücre hattı kullanıldı. Bütün çalışma pasaj 17-25'e kadar olan sürede gerçekleştirildi. HT-29

hücreleri için DMEM/F12 medyum (Gibco, ThermoFisher, Waltham, MA, USA) ve % 10 FBS (Panbiotech, Aidenbach, Germany), % 1 penisilin/streptomisin (Panbiotech) ile beraber kullanıldı. Hücreler 37°C'de % 5 CO₂ içeren hücre kültür inkübatörü kullanılarak, her 2-3 günde bir % 80 konflüent olduklarında pasajlandı. Her pasaj esnasında % 0,05 tripsin-EDTA (Panbiotech) kullanıldı.

Senkronizasyon: HT-29 hücreleri 6-kuyulu plakalara % 60-65 konflüent olacak şekilde kültüre edildi. Kültürün başlamasından 12 saat sonra 6-kuyulu plakalar iki ayrı grup olacak şekilde ayrılarak medyumları uzaklaştırıldı. İki gruba ayrılan 6-kuyulu plakalara sırasıyla; % 50 FBS ve 200nM (Kiessling, Beaulieu-Laroche ve ark. 2017) Dex içerecek şekilde hazırlanan hücre kültür medyumunu eklendi. İki saat kültüre bırakıldı. Besin ve kimyasal aracılı senkronizasyon şoku daha önce bildirilen protokole göre uygulandı (Balsalobre, Damiola ve ark. 1998, Izumo, Sato ve ark. 2006, van der Veen, Shao ve ark. 2012). Senkronizasyon şok süresi (iki saat) tamamlandıktan sonra hücreler normal kültür koşullarına alındı. Belirlenen zaman aralıklarında, ileri aşamalar için kültürden hücreler toplandı. HT-29 hücreleri için belirlenen zaman aralıkları sırasıyla; serum şok sonlandırıldığı andaki zaman dilimi sıfır olarak kabul edildi (T0), serum şok tamamlanmasını takiben 6. saat 'T6', 12. saat 'T12', 18. saat 'T18', 24. saat 'T24', ve 30. saat 'T30' olarak kabul edildi. Tüm zaman aralıkları için örnekler triplike olarak çalışıldı, standart hata (SH) değerleri Excel'de (2013, Microsoft Inc., USA) hesaplandı.

RNA İzolasyonu ve cDNA Sentezi: Gen ekspresyon analizleri için total RNA izolasyonu Hibrigen Total RNA İzolasyon Kiti (Hibrigen, İstanbul, Turkey) kullanılarak gerçekleştirildi.. Deney düzeneğindeki kültürden elde edilen her hücre grubu tripsinize edilerek toplandı ve 300 g'de 5 dakika santrifüj edildi. Süpernatant kısmı atıldı ve hücre pelleti 200 µl 1X PBS içerisinde süspanse edildi. Hücrelerin üzerine 400 µl lizis

tamponu eklendi. Karışım 15 saniye vorteks yardımıyla homojenize edildikten sonra cam lifli, filtreli tüplere aktarıldı. 8000 g'de 4°C'de 15 saniye santrifüj edildi. Filtrenin altına geçen süpernatant atıldı. 90 µl Dnase inkübasyon tamponu ve 10 µl DNase I'den oluşan karışım hazırlandı. Tamamı filtreli tüpe aktararak 15 dakika oda sıcaklığında inkübe edildi. İnkübasyonu tamamlanmış örneklerin üzerine 500 µl yıkama tamponu I eklenip, 8000 g'de 4°C'de 15 saniye santrifüj edildi ve süpernatant uzaklaştırıldı. Devamında 500 µl yıkama tamponu II eklenip, 8000 g'de 4°C'de 15 saniye santrifüj edildi ve üçüncü yıkama işlemi için yeniden 200 µl yıkama tamponu II eklenerek 12000 g'de 4°C'de 2 dakika santrifüj edildi. Filtreli kısım yeni bir tüpe aktarıldı. Son olarak 40 µl elüsyon tamponu eklenerek, 8000 g'de 4°C'de 1 dakika santrifüj edilerek total RNA elüsyonu tamamlandı. Elde edilen RNA'nın miktarı, saflığı NanoDrop (ThermoFisher, Waltham, MA, USA) cihazıyla belirlendi. İzole edilen total RNA'lardaki mRNA'ların Revers Transkriptaz - Polimeraz Zincir Reaksiyonu (RT-PZR) ile komplementer DNA'larının (cDNA) oluşturulması için *High-Capacity cDNA Reverse Transcription Kit* (Applied Biosystems, CA, USA) kullanıldı ve *thermal cycler* cihazı ile PZR'ları gerçekleştirildi.

RT-PZR: Elde edilen cDNA'lardan hedef gen olan *PER2* mRNA seviyesindeki değişim oranları referans gen olan *ACTB* (β-aktin, NCBI Gen No: 60) ekspresyonu ile kıyaslanması sonrasında saptandı. Özgül olarak dizayn edilen primerler; *PER2*: ileri AAATCCGCTACCACCCCTTC, geri AAGGCAGCAAAGCTGACTCTC ve *ACTB*: ileri CATGTACGTTGCTATCCAGGC, geri CTCCTTAATGTCACGCACGAT. Tasarlanan primerlerin erime sıcaklığı (T_m) 62,6°C olarak belirlendi ve qPZR işleminde *SensiFAST SYBR Mix* (Bioline, Luckenwalde, Germany) kullanıldı. Termal döngü, 95°C'de 2 dakika 1 siklus ön denatürasyonun ardından toplam 40 sikluluk 95°C 5 saniye denatürasyon, 62,6°C'de (T_m) 10

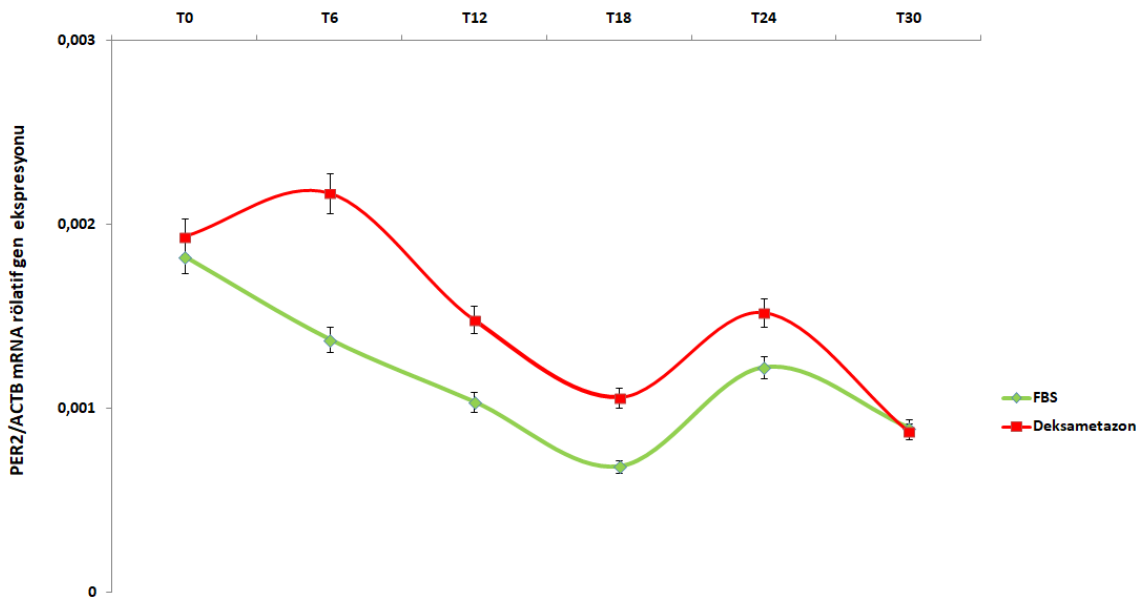
saniye bağlanma ve 72°C’de 20 saniye sentez ile tamamlandı. SYBR Green hidrolizine bağlı floresan artışı görülen inceleme örneklerinden elde edilen grafiklerdeki *cycle of threshold* (Ct) verileri değerlendirildi. Tüm örnekler ikili olarak çalışıldı. Elde edilen Ct değerlerinin ortalaması alındı. Genlerin değişim oranları $2^{-\Delta\Delta Ct}$ yöntemi kullanılarak hesaplandı (Livak and Schmittgen 2001).

İstatistiksel Analiz: Ritme bağlı değişimin sinüzoidal fonksiyonunun bir sirkadiyen ritimindeki anlamlılığı *Cosinor* algoritması (Fourier 1822, Nelson, Tong ve ark. 1979, Cornelissen 2014) kullanılarak Lineer *Cosinor* (MathLab, The MathWorks Inc., Massachusetts, USA) ile hesaplandı. Anlamlı bulunan “Bir Periyot” süresine ait güven aralığının zaman diliminde gösterimi MathLab programı (The MathWorks Inc., Massachusetts, USA)

kullanılarak çizildi. $P \leq 0,05$ olan değerler istatistiki olarak anlamlı kabul edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Dex ve FBS aracılı senkronizasyon şokunun tamamlanması ile belirlenen zaman aralıklarında (T0, T6, T12, T18, T24, T30 sürelerinde) HT-29 hücreleri kültürden toplanarak *PER2* genine ait mRNA ekspresyonlarındaki değişim *ACTB* referans geni ile kıyaslanarak değerlendirildi (Şekil 1). One-way ANOVA testi zaman aralıklarındaki iki farklı senkronizasyon başlatıcının, mRNA ekspresyonları arasındaki anlamlı değişiminin belirlenmesi için kullanıldı. mRNA rölatif gen ekspresyon değişimleri istatistiksel olarak T0, T12, T18, T24, T30 zaman aralıkları için anlamlı farklılık göstermedi. Sadece T6 zaman aralığında *PER2/ACTB* mRNA ekspresyonu, Dex ile FBS’e göre anlamlı şekilde artmıştır ($p=0,003$).



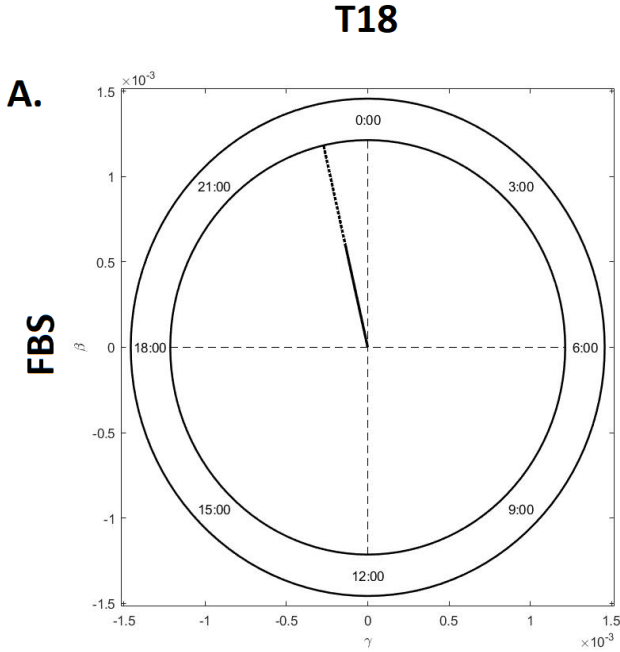
Şekil 1: *PER2/ACTB* mRNA rölatif gen ekspresyon FBS ve Dex kullanılarak senkronizasyon şoku sonrasında belirlenen zaman aralıklarına göre değişimi. Her nokta üç örneğe ait ortalama değeri göstermektedir, SH aşağı ve yukarı yönde hata çubukları ile gösterilmiştir.

PER2 mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans geni ile farklı “Periyot” sürelerine bağlı olarak yapılan Lineer *Cosinor* analiz sonuçları ise Çizelge 1’de gösterilmektedir. Lineer *Cosinor* analiz sonuçları değerlendirildiğinde, sirkadiyen ritim sırasıyla Dex ve FBS için 18. saatte ($p=0,0073$ ve $p=0,0188$) ve 24. saatte ($p<0,0001$

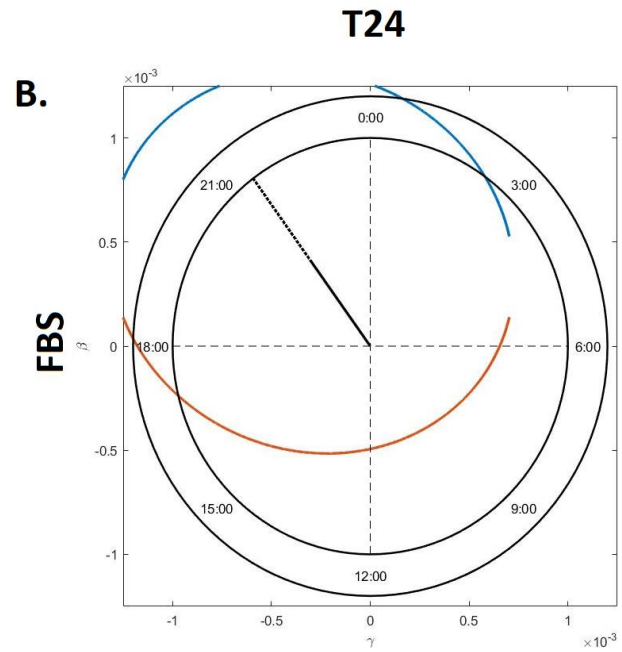
ve $p=0,0286$) “Bir Periyot” süresini tamamladığı belirlenmiştir. Lineer *Cosinor* hesaplamalarında senkronizasyon başlatıcılar; Dex ve FBS verilerine göre, “Bir Periyot” 18 saat kabul edildiğinde *PER2/ACTB* güven aralığı istatistiksel anlamlı bulunduğu halde zaman dilimi sınırlarının dışında kaldığı gözlenmiştir

(Şekil 2A ve 2C). Aynı şekilde “Bir Periyot” 24 saat kabul edildiğinde *PER2/ACTB* güven aralığı, FBS ile başlatılan senkronizasyonda zaman dilimi sınırlarında görülmektedir (Şekil 2B). Yalnızca

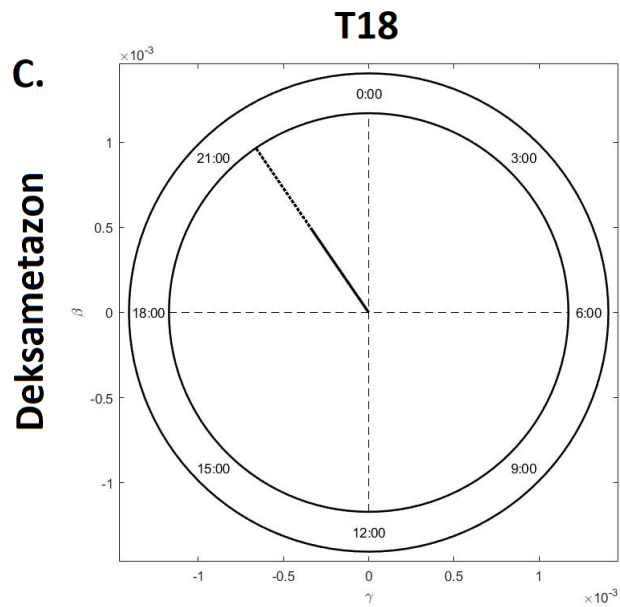
Dex ile başlatılan senkronizasyonda, “Bir Periyot” 24 saat kabul edildiğinde zaman dilimindeki güven aralığının anlamlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 2D).



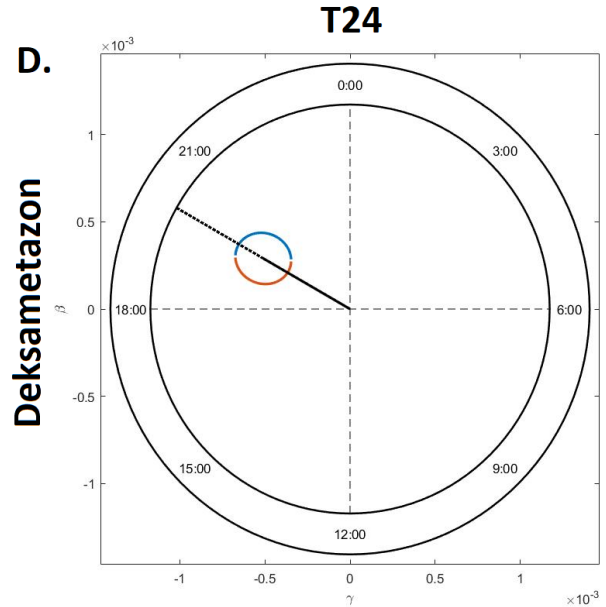
A. Senkronizasyon başlatıcısı olarak FBS kullanılan gruptaki *PER2* mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans genine bağlı olarak değişiminin, 18 saatin "Bir Periyot" kabul edilerek zaman diliminde gösterimi.



B. Senkronizasyon başlatıcısı olarak FBS kullanılan gruptaki *PER2* mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans genine bağlı olarak değişiminin, 24 saatin "Bir Periyot" kabul edilerek zaman diliminde gösterimi.



C. Senkronizasyon başlatıcısı olarak Dex kullanılan gruptaki *PER2* mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans genine bağlı olarak değişiminin, 18 saatin "Bir Periyot" kabul edilerek zaman diliminde gösterimi.



D. Senkronizasyon başlatıcısı olarak Dex kullanılan gruptaki *PER2* mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans genine bağlı olarak değişiminin, 24 saatin "Bir Periyot" kabul edilerek zaman diliminde gösterimi. Zaman dilimindeki daire çapı güven aralığının anlamlılığı arttıkça, zaman diliminde küçülmektedir

Şekil 2: “Bir Periyot” süresine ait güven aralığının zaman diliminde gösterimi.

Çizelge 1: *PER2* mRNA ekspresyonunun *ACTB* referans geni ile farklı senkronizasyon başlatıcılara ve farklı “Periyot” sürelerine bağlı olarak yapılan Lineer *Cosinor* analiz sonuçları. (FBS: fetal bovin serum, Dex: Deksametazon, glukokortikoid reseptör agonisti).

Periyot Süresi (saat)	Senkronizasyon Başlatıcı	Akrofaz	Amplitüt	p değeri
18	FBS	6,0576	0,00060	0,0188
	Dex	5,6828	0,00058	0,0073
24	FBS	5,6488	0,00049	0,0286
	Dex	5,2301	0,00058	<0,0001
30	FBS	1,0746	0,00066	0,4421
	Dex	1,3506	0,00071	0,6246

SONUÇ

Sirkadiyen ritmin senkronizasyonu bütün hücreler için önem arz etmektedir. Sirkadiyen zamanlama sistemi memeli doku ve organlarında her hücrenin belirli bir oranda ritmik gen ekspresyonu aracılığı ile fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerini etkilemektedir. (Schibler 2005, Levi, Okyar ve ark. 2010).

Serum (FBS) şoku ilk kez Balsalobre ve ark. tarafından 1998 yılında memeli fibroblast kültüründe kullanılmıştır. Kısa süreli yüksek konsantrasyonda serumun saat genlerini senkronize edebildiği gösterilmiştir. Serum, Rat-1 fibroblast hücrelerinde *PER1* ve *PER2* genlerini aktive ederek senkronizasyonu başlatmıştır (Balsalobre, Damiola ve ark. 1998). Serum içerisinde pek çok nutrisyonel ve makromoleküler faktör bulunur. Büyüme faktörleri, hormonlar, amino asitler, lipitler gibi küçük moleküller, hücre büyümesi için gereklidir. Ayrıca periferik hücreler için besinin güçlü bir senkronize edici olduğu bilinmektedir (Nagoshi, Saini ve ark. 2004).

Balsalobre ve ark. glukokortikoid sinyalinin de hücre kültüründe sirkadiyen saati resetleyebildiğini ilk kez göstermişlerdir (Balsalobre, Brown ve ark. 2000, Balsalobre, Marcacci ve ark. 2000). Glukokortikoid glukoz ve lipit metabolizmasını, immün aktiviteyi, stres yanıtını, öğrenmeyi ve hafızayı düzenleyen multifonksiyonel bir hormondur. GC sirkadiyen ritim üzerinde de güçlü etkiye sahiptir. Varlığı perifer dokularda olduğu kadar, hücre hatlarında da sirkadiyen fazı ritmik olarak uyarabilmektedir

(Kassel and Herrlich 2007, Cheon, Park ve ark. 2013). GC reseptörünün ekspresyonu SCN’de değil yalnızca periferik dokularda bulunduğu için, ana osilatör mekanizmanın etkisi olmadan, GC’nin periferik saat ritmini düzenlemesinde de rol almaktadır (Cheon, Park ve ark. 2013, Zielinska, Van Moortel ve ark. 2016). Senkronize edici sinyaller dikkate alındığında glukokortikoid reseptör agonisti olan Dex’in iyi bir aday olduğunu göstermektedir (Izumo, Sato ve ark. 2006, Cheon, Park ve ark. 2013).

Senkronizasyon süreçlerinde *PER1* ve *PER2* hızlı şekilde ritim sürecini etkiler. Kromatin immünopresipitasyon (ChIP) sekanslama analizine göre *PER2* genine yakın üç ayrı *GC-response element* (GRE) bağlanma bölgesi bulunduğu bildirilmiştir. Bu intronik GRE bağlanma bölgeleri *PER2*’nin GC varlığındaki yanıtına etkir (Reddy, Pauli ve ark. 2009). Deney hayvanları ile gerçekleştirilen *in vivo* birçok çalışmada *PER2-knockout* farelerde; lokomotor aktivitelerinde aritmi veya kısalmış sirkadiyen ritim ve beslenme bozuklukları gözlenmiştir (Zheng, Larkin ve ark. 1999, Albrecht, Zheng ve ark. 2001, Feillet, Ripperger ve ark. 2006, Pendergast, Friday ve ark. 2010). Bir başka *in vivo* çalışma da, özellikle dokuzuncu intronda bulunan GRE bağlanma bölgesi olmayan *PER2-knockout* fareler kullanılmıştır. Bu farelerde GC-bağımlı glukoz intoleransı, insülin direnci ve hatta leptin miktarında kısmi azalma gözlenmiştir (So, Bernal ve ark. 2009). Yabancıl tip farelere göre *PER2-knockout* farelerin ise erken uyandıkları bildirilmiştir (Kopp, Albrecht ve ark. 2002). Ayrıca insanlarda *PER2*

mutasyonlarının *PER2* geninin nükleer taşınımının ve degradasyonunun hızlanmasını indükleyerek ailesel uyku fazı bozukluklarına (*Familial advanced sleep phase syndrome* (FASPS)) sebep olduğu gösterilmiştir (Toh, Jones ve ark. 2001, Vanselow, Vanselow ve ark. 2006). *PER2* sirkadiyen ritmin senkronizasyonunda görev alan bir komponent olmasına rağmen, zamana bağlı birçok metabolizmanın düzenlenmesinde aktivitesi büyük önem arz etmektedir (Xu, Toh ve ark. 2007).

Kolon kanser hücre hatları ile daha önce yapılan çalışmalarda farklı senkronizasyon başlatıcılar denenmiştir. Pardini ve ark. Caco-2 ve HT-29 hücrelerinde % 50 FBS uyguladıktan sonra saat genlerinin düzeyine bakmışlar, ancak ritmik ekspresyonun başladığını göstermemişlerdir (Pardini, Kaeffer ve ark. 2005). Kiessling ve ark. HCT-116 hücrelerinde 200 nM Dex ile *PER2* ve *NR1D1* genlerinin ritmik ekspresyonunu göstermiştir (Kiessling, Beaulieu-Laroche ve ark. 2017). Ballesta ve ark. ise Caco-2 hücre hattında serum şok uygulamasından sonra *REV-ERBa*, *PER2*, *BMAL1* saat genlerinin ekspresyonununun 26 saat 50 dakikalık bir periyot ile osile olduğunu göstermiştir (Ballesta, Dulong ve ark. 2011). HT-29 hücre hattında senkronizasyon başlatıcıların karşılaştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bilindiği üzere sirkadiyen ritim hesaplamaları için matematiksel modeller kullanılmaktadır. Bunlar arasında; *Rayleigh* Testi, *Enright* Periyotogram, *Lomb – Scargle* Periyotogram, *Fourier* Transformasyon Analizi ve *Lineer Cosinor* testi bulunmaktadır (Refinetti, Lissen ve ark. 2007). Çalışmamızda bu modellerden 1963'de Marquardt tarafından geliştirilen *Lineer Cosinor* testini uyguladık, çünkü bu test güven aralığına bağlı olarak optimum interpolasyonu tahmin etmeye yarayan, lineer olan ve olmayan “Bir Periyot”un kosinüs fonksiyonunun belirlenmesi için kullanılmaktadır (Marquardt 1963).

Testten çıkan sonuçların hesaplamalarının yapılabilmesi için ritmin senkronizasyonu 18, 24

ve 30 saatte tamamlandığı ön görülmüştür. Analizler sonucunda *PER2* mRNA ekspresyonuna bağlı olarak senkronizasyon başlatıcıların “Bir Periyot” süresinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık oluşturduğu gösterilmiştir.

Güven aralığının zaman dilimi çemberindeki çapı, *Lineer Cosinor* verileri anlamlı olsa dahi, zaman dilimi çember alanında anlamlılığın artışı ile daralan bir çap oluşturmaktadır. Bu sonuçlar eşliğinde, *Lineer Cosinor* verilerinde anlamlı bulunan verilerin “Bir Periyot” süresi olan 24 saatlik zaman dilimindeki karşılığı, güven aralığının çapı ile doğru orantılıdır. Farklı matematiksel modellerin kullanımı, farklı anlamlılık ve güven aralıkları verebilmektedir. Sirkadiyen ritim çalışmalarının en zor yanı hesaplama yöntemlerinin farklı sabit ve periyodik değişimler üzerine tahmini geliştirilen fonksiyonların seçilmesiyle oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, *Lineer Cosinor* analizi’ne göre Dex ile başlatılan senkronizasyon ileri anlamlılık göstermiştir. *PER2* genine ait mRNA ekspresyonundaki değişim iki ayrı başlatıcı ile değerlendirildiğinde HT-29 hücrelerinin sırasıyla 18 ve 24 saatte “Bir Periyot” gerçekleştirdiği gösterilmiştir. *Lineer Cosinor* analizi ve zaman diliminin güven aralığı beraber düşünüldüğünde Dex 24 saatlik bir ritimde FBS’e göre ileri anlamlılık taşıdığı ve ritmi oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca kimyasal aracı olan Dex’in FBS’ye göre etkili oluşu ilerleyen çalışmalar için daha belirleyici olduğuna işaret etmektedir. Bu anlamlılığın diğer “Saat Genleri” ile değerlendirilmesinin gerekliliği dikkate alınmalıdır.

TEŞEKKÜR

Çalışmada kullanılan HT-29 hücre hattı temini için Dr. Belma Z. Kurt’a (Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya AD) teşekkür ederiz. Çalışmanın matematiksel modellerdeki yönlendirmeleri için Sadullah Göncü’ye (Fatih

Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü) teşekkür ederiz. Bu çalışma Bezmialem Vakıf Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Destekleme Ofisi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası:9.2016/9).

Çıkar Çatışması Beyanı: Yazarlar çıkar çatışması olmadığını bildirmişlerdir.

KAYNAKLAR

- Albrecht, U., B. Zheng, D. Larkin, Z. S. Sun and C. C. Lee (2001). "MPer1 and mper2 are essential for normal resetting of the circadian clock." *J Biol Rhythms* 16(2): 100-104.
- Ballesta, A., S. Dulong, C. Abbara, B. Cohen, A. Okyar, J. Clairambault and F. Levi (2011). "A combined experimental and mathematical approach for molecular-based optimization of irinotecan circadian delivery." *PLoS Comput Biol* 7(9): e1002143.
- Balsalobre, A., S. A. Brown, L. Marcacci, F. Tronche, C. Kellendonk, H. M. Reichardt, G. Schutz and U. Schibler (2000). "Resetting of circadian time in peripheral tissues by glucocorticoid signaling." *Science* 289(5488): 2344-2347.
- Balsalobre, A., F. Damiola and U. Schibler (1998). "A serum shock induces circadian gene expression in mammalian tissue culture cells." *Cell* 93(6): 929-937.
- Balsalobre, A., L. Marcacci and U. Schibler (2000). "Multiple signaling pathways elicit circadian gene expression in cultured Rat-1 fibroblasts." *Curr Biol* 10(20): 1291-1294.
- Cheon, S., N. Park, S. Cho and K. Kim (2013). "Glucocorticoid-mediated Periyot2 induction delays the phase of circadian rhythm." *Nucleic Acids Res* 41(12): 6161-6174.
- Cornelissen, G. (2014). "Cosinor-based rhythmometry." *Theor Biol Med Model* 11: 16.
- Dibner, C., U. Schibler and U. Albrecht (2010). "The mammalian circadian timing system: organization and coordination of central and peripheral clocks." *Annu Rev Physiol* 72: 517-549.
- Feillet, C. A., J. A. Ripperger, M. C. Magnone, A. Dulloo, U. Albrecht and E. Challet (2006). "Lack of food anticipation in Per2 mutant mice." *Curr Biol* 16(20): 2016-2022.
- Fourier, J. (1822). *Théorie Analytique de la Chaleur*. Paris, France.
- Izumo, M., T. R. Sato, M. Straume and C. H. Johnson (2006). "Quantitative analyses of circadian gene expression in mammalian cell cultures." *PLoS Comput Biol* 2(10): e136.
- Kassel, O. and P. Herrlich (2007). "Crosstalk between the glucocorticoid receptor and other transcription factors: molecular aspects." *Mol Cell Endocrinol* 275(1-2): 13-29.
- Kiessling, S., L. Beaulieu-Laroche, I. D. Blum, D. Landgraf, D. K. Welsh, K. F. Storch, N. Labrecque and N. Cermakian (2017). "Enhancing circadian clock function in cancer cells inhibits tumor growth." *BMC Biol* 15(1): 13.
- Kopp, C., U. Albrecht, B. Zheng and I. Tobler (2002). "Homeostatic sleep regulation is preserved in mPer1 and mPer2 mutant mice." *Eur J Neurosci* 16(6): 1099-1106.
- Levi, F., A. Okyar, S. Dulong, P. F. Innominato and J. Clairambault (2010). "Circadian timing in cancer treatments." *Annu Rev Pharmacol Toxicol* 50: 377-421.
- Livak, K. J. and T. D. Schmittgen (2001). "Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2(-Delta Delta C(T)) Method." *Methods* 25(4): 402-408.
- Marquardt, D. W. (1963). "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters." *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11(2): 431-441.
- Minami, Y., K. L. Ode and H. R. Ueda (2013). "Mammalian circadian clock: the roles of transcriptional repression and delay." *Handb Exp Pharmacol*(217): 359-377.
- Nagoshi, E., C. Saini, C. Bauer, T. Laroche, F. Naef and U. Schibler (2004). "Circadian gene expression in individual fibroblasts: cell-autonomous and self-sustained oscillators pass time to daughter cells." *Cell* 119(5): 693-705.
- Nelson, W., Y. L. Tong, J. K. Lee and F. Halberg (1979). "Methods for cosinor-rhythmometry." *Chronobiologia* 6(4): 305-323.
- Pardini, L., B. Kaeffer, A. Trubuil, A. Bourreille and J. P. Galmiche (2005). "Human intestinal circadian clock: expression of clock genes in colonocytes lining the crypt." *Chronobiol Int* 22(6): 951-961.

- Pendergast, J. S., R. C. Friday and S. Yamazaki (2010). "Photic entrainment of Periyot mutant mice is predicted from their phase response curves." *J Neurosci* 30(36): 12179-12184.
- Reddy, T. E., F. Pauli, R. O. Sprouse, N. F. Neff, K. M. Newberry, M. J. Garabedian and R. M. Myers (2009). "Genomic determination of the glucocorticoid response reveals unexpected mechanisms of gene regulation." *Genome Res* 19(12): 2163-2171.
- Refinetti, R., G. C. Lissen and F. Halberg (2007). "Procedures for numerical analysis of circadian rhythms." *Biol Rhythm Res* 38(4): 275-325.
- Schibler, U. (2005). "The daily rhythms of genes, cells and organs. Biological clocks and circadian timing in cells." *EMBO Rep* 6 Spec No: S9-13.
- Siegel, R. L., K. D. Miller, S. A. Fedewa, D. J. Ahnen, R. G. S. Meester, A. Barzi and A. Jemal (2017). "Colorectal cancer statistics, 2017." *CA Cancer J Clin* 67(3): 177-193.
- So, A. Y., T. U. Bernal, M. L. Pillsbury, K. R. Yamamoto and B. J. Feldman (2009). "Glucocorticoid regulation of the circadian clock modulates glucose homeostasis." *Proc Natl Acad Sci U S A* 106(41): 17582-17587.
- Tamai, T. K., Y. Nakane, W. Ota, A. Kobayashi, M. Ishiguro, N. Kadofusa, K. Ikegami, K. Yagita, Y. Shigeyoshi, M. Sudo, T. Nishiwaki-Ohkawa, A. Sato and T. Yoshimura (2018). "Identification of circadian clock modulators from existing drugs." *EMBO Mol Med* 10(5).
- Toh, K. L., C. R. Jones, Y. He, E. J. Eide, W. A. Hinz, D. M. Virshup, L. J. Ptacek and Y. H. Fu (2001). "An hPer2 phosphorylation site mutation in familial advanced sleep phase syndrome." *Science* 291(5506): 1040-1043.
- Van der Veen, D. R., J. Shao, Y. Xi, L. Li and G. E. Duffield (2012). "Cardiac atrial circadian rhythms in PER1YOT2::LUCIFERASE and per1:luc mice: amplitude and phase responses to glucocorticoid signaling and medium treatment." *PLoS One* 7(10): e47692.
- Vanselow, K., J. T. Vanselow, P. O. Westermarck, S. Reischl, B. Maier, T. Korte, A. Herrmann, H. Herzel, A. Schlosser and A. Kramer (2006). "Differential effects of PER2 phosphorylation: molecular basis for the human familial advanced sleep phase syndrome (FASPS)." *Genes Dev* 20(19): 2660-2672.
- Xu, Y., K. L. Toh, C. R. Jones, J. Y. Shin, Y. H. Fu and L. J. Ptacek (2007). "Modeling of a human circadian mutation yields insights into clock regulation by PER2." *Cell* 128(1): 59-70.
- Zheng, B., D. W. Larkin, U. Albrecht, Z. S. Sun, M. Sage, G. Eichele, C. C. Lee and A. Bradley (1999). "The mPer2 gene encodes a functional component of the mammalian circadian clock." *Nature* 400(6740): 169-173.
- Zielinska, K. A., L. Van Moortel, G. Opendakker, K. De Bosscher and P. E. Van den Steen (2016). "Endothelial Response to Glucocorticoids in Inflammatory Diseases." *Front Immunol* 7: 592.

Üzüm Çekirdeği Ekstraktının *Saccharomyces cerevisiae*'de Oluşturulan Hidrojen Peroksit Hasarına Karşı Koruyucu Etkisi

Abdullah ASLAN^{1*} Özlem GÖK² Seda BEYAZ²

ÖZET: Bu çalışmada üzüm çekirdeği ekstraktının *Saccharomyces cerevisiae*'de hidrojen peroksit hasarına karşı koruyucu etkisinin olup olmadığı moleküler biyolojik yönden araştırılmıştır. Bu çalışmada 4 grup oluşturulmuştur. Gruplar: (i) Kontrol grubu; (ii) Üzüm çekirdeği ekstraktı (ÜÇE) grubu; (iii) H₂O₂ grubu; (iv) ÜÇE + H₂O₂ grubu. *S. cerevisiae* kültürleri 1 saat, 3 saat, 5 saat ve 24 saat boyunca 30 °C'de geliştirildi. Hücre gelişimi ve lipid peroksidasyonu MDA (malondialdehit) analizleri spektrofotometre ile belirlendi. Total protein değişiklikleri SDS-PAGE elektroforezi ile tespit edildi ve Bradford metodu ile hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre; H₂O₂ grubu ile kıyaslandığında, ÜÇE+H₂O₂ grubunda (1, 3, 5 ve 24 saat) hücre gelişimi ve total protein sentezi artarken, MDA düzeyi azalış göstermiştir. Sonuç olarak üzüm çekirdeğinin *S. cerevisiae* kültüründe oksidatif hasarı azaltmasının yanı sıra, hücre büyümesini ve total protein sentezini teşvik edici bir role sahiptir.

Anahtar Kelimeler: *Saccharomyces cerevisiae*, SDS-PAGE, Üzüm Çekirdeği, H₂O₂, protein, oksidatif hasar

The Protective Effect of Grape Seed Extract Against to Hydrogen Peroxide -Induced Damage in *Saccharomyces cerevisiae*

ABSTRACT: In this study, it was investigated whether grape seed extract had a protective effect against hydrogen peroxide damage in *Saccharomyces cerevisiae* the aspect of molecular biology. In this study 4 groups were formed. Groups: (i) Control group; (ii) Grape seed extract group; (iii) H₂O₂ group; (iv) Grape seed extract + H₂O₂ group. *S. cerevisiae* cultures were developed at 30 ° C for 1 hour, 3 hours, 5 hours and 24 hours. Cell development and lipid peroxidation MDA (malondialdehyde) analyzes were determined by spectrophotometer. Total protein changes were determined by SDS-PAGE electrophoresis and calculated by the Bradford method. According to the results, cell development and total protein synthesis increased in the ÜÇE + H₂O₂ group (1, 3, 5 and 24 hours) and MDA level decreased compared to the H₂O₂ group. As a result, grape seed extract has a role in promoting cell growth and total protein synthesis as well as reducing oxidative damage in *S. cerevisiae* culture.

Keywords: *Saccharomyces cerevisiae*, SDS-PAGE, Grape seed, H₂O₂, protein, oxidative damage

¹ Abdullah ASLAN (Orcid ID: 0000-0002-6243-4221), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Moleküler Biyoloji ve Genetik Programı, Elazığ, Türkiye

² Özlem GÖK (Orcid ID: 0000-0001-8521-6369), Seda BEYAZ (Orcid ID: 0000-0003-0436-8112), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Elazığ, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Abdullah ASLAN, e-mail: aaslan@firat.edu.tr

Bu araştırmanın bazı sonuçları, 15-17 Mart 2019 tarihleri arasında Malatya'da düzenlenen 2. Uluslararası Battalgazi Multidisipliner Çalışmalar Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur ve özet kitabında abstract olarak yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Günümüzde birçok araştırmacı meyve tüketiminin farklı hastalıkların önlenmesi ve tedavisine katkı sağladığını belirtmiştir (Park ve ark., 2014). Fenolik bileşikler, bitkiler âleminde oldukça fazla olup miktarları meyve ve sebzelerde değişiklik göstermektedir. Ancak, meyveler fenolik bileşikler bakımından daha zengin kaynaklardır. Fenolik bileşikler, sağlığı geliştirme ve çok çeşitli hastalıklara karşı korunma etkinlikleri bakımından oldukça önemlidir. Aynı zamanda çok çeşitli hastalıklara karşı korunma sağlamaktadır. Üzüm çekirdeği, fenolik bileşiklerin zengin bir kaynağıdır. Bu nedenle antioksidan aktivitesinde önemli rol oynamaktadır. Dokuların ve hücrel bileşenlerin oksidatif hasarının ortadan kaldırılmasında, birçok farklı insan hastalığının tedavisinde ve yaşlanmanın geciktirilmesinde, reaktif oksijen türlerinin (ROS) neden olduğu hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Üzüm çekirdeği, fenolik bileşiklerin zengin bir kaynağıdır ve bu nedenle kayda değer bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Aybastier ve ark., 2018). Çeşitli araştırmalar sonucunda, üzüm ve üzüm çekirdeğinin antioksidan bileşiklerden olan fenolik asitler, stilbenler (resveratrol), flavonoidler (kateşin, epikateşin, kaempferol, quercetin, mirisetin) ve antosiyoninlerden oluştuğu belirtilmiştir. Özellikle üzüm çekirdeğinde bulunan resveratrol'ün güçlü antioksidan özelliği E vitamininden 50 kat, C vitamininden ise 30 kat daha fazladır. Üzüm çekirdeğinin içeriğinde bulunan resveratrolün; yaşlanmayı yavaşlatıcı hatta yaşam süresini uzatıcı etkisi olduğu, kanserin oluşmasını ve gelişmesini baskıladığı, damar sertliğini önlediği ve kolesterol düşürücü özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Trombositlerin kılcal damarlarda birikmesini engelleyerek koroner kalp hastalıkları riskinin azaltılmasında oldukça etkilidir. Metabolizmayı düzenlemektedir. İnflamasyon (kızarıklık) karşıtı etkisi ile doku hasarı ve

hücrel artışı baskılamakla görevlidir. Cilt yapısını korumaktadır. Anti alerjik özelliğe sahiptir. Bunların yanı sıra, son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda üzüm çekirdeğinin Alzheimer ve Parkinson gibi nöronal hastalıklar üzerinde de terapötik etkilere sahip olduğu bilinmektedir (Göçmez ve Seferoğlu, 2014). Reaktif oksijen türleri (ROS); nükleik asit, protein, yağ ve karbonhidratları etkileyebilmektedir. Oksidatif hasar antioksidan savunma ile önlenmektedir. Ancak antioksidan savunma sistemi yetersiz kalabilmekte ve bu durumda hücrede oksidatif hasar meydana gelmektedir (Aslan ve ark., 2017). Hidrojen peroksit, lipidlerin, proteinlerin ve DNA'nın geri dönüşümsüz hasarına yol açarak hücre organellerinin işlevsizliğine neden olmaktadır. Kanser, arteriyoskleroz, diyabet ve nörodejeneratif hastalıklar gibi birçok hastalığın gelişmesine neden olduğu bilinmektedir (Jacewicz ve ark., 2017). *S. cerevisiae*'nin genetik yapısı bilindiğinden dolayı bilimsel çalışmalarda model olarak kullanılmaktadır (Aslan ve ark., 2017).

Bu çalışmada *S. cerevisiae* kültürüne hidrojen peroksit uygulanarak hasar oluşturulmuş ve bu canlıdaki üzüm çekirdeğinin hücre büyümesine karşı etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma Grupları

Bu çalışmada 4 grup oluşturulmuştur. Gruplar: (i) Kontrol grubu; (ii) Üzüm çekirdeği ekstraktı (ÜÇE) grubu: ÜÇE verilen grup (%8); (iii) H₂O₂ Grubu: H₂O₂ (15 milimolar) verilen grup; (iv) ÜÇE + H₂O₂ (15 milimolar) verilen grup: ÜÇE (%8) + H₂O₂ (15 milimolar) verilen grup. Sterilizasyon işleminden hemen sonra *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) kültürlerine, üzüm çekirdeği ekstraktı (% 8) ve H₂O₂ (15 milimolar), eklendi ve kültürler 1 saat, 3 saat, 5 saat ve 24 saat boyunca (gece boyunca) 30° C'de geliştirildi. *S. cerevisiae*'nin gelişim ortamı: Mayaların geliştirilmesi ve çoğaltılması için, YEPD (50 mL için; 1.5 g maya özütü, 1.5 g

tripton, 1.5 g glukoz) ilave olarak *S. cerevisiae*'nin büyümesi ve çoğaltılması için üzüm çekirdeği ekstraktı eklendi ve geliştirildi. Sterilizasyondan sonra numune örnekleri 1 saat, 3 saat, 5 saat ve 24 saat boyunca (gece boyunca) 30° C'de geliştirildi (Aslan ve ark., 2017).

Kültüre Üzüm Çekirdeği ve H₂O₂ Uygulanması

Üzüm çekirdeği ekstraktı (% 8) ve H₂O₂ (15 milimolar) konsantrasyonlarında *S. cerevisiae* kültür ortamına eklendi ve bu kültürler 30° C'de geliştirildi. H₂O₂: H₂O₂ grubu (15 milimolar) ve H₂O₂ (15 milimolar) + Üzüm çekirdeği (%8) grubuna eklendi.

Hücre Gelişimi Ölçümleri

Kültür örnekleri 1 saat, 3 saat, 5 saat ve 24 saat boyunca (gece boyunca) 30° C'de geliştirildi ve 600 nm dalga boyunda spektrofotometre kullanılarak ölçümleri yapıldı.

SDS-PAGE için Protein İzolasyonu

1 ml kültür örneği 13000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Pelet alınarak 500 µl TE (pH: 7.5) içerisinde çözüldü. Hücreler, sonikatör (Bandelin Sonopuls, Almanya) ile güç 2'de iki defa 10 saniye parçalandı. 5 dakika buz içerisinde bekletildi, 13000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatant alınarak SDS-PAGE çalışmaları için eşit miktarda örnek boyama solüsyonuyla karıştırıldı ve böylece elektroforez için kullanıma hazır hale getirilmiş oldu (Aslan, 2006).

SDS-PAGE (Sodyum Dodesil Sülfat–Poliakrilamid Jel Elektroforez) Analizi

S. cerevisiae kültürlerinin protein örnekleri kuyulara yüklenmeden önce eşit miktarda SDS-PAGE SAB boyası ilave edilerek 5 dakika kaynatılır. Elektroforez için 1 x tank tamponu kullanılır ve proteinlerin jeldeki hareketinin izlenmesini sağlayan boyaya (bromofenol mavisi) ait mavi bant, jelin sonuna gelinceye kadar 20 mA akım uygulanır. Elektroforez sonrası jel, oda sıcaklığında 30dk-1 saat süreyle Coomassie mavisi ile boyanır ve sonrasında

jeldeki protein bantları görünür hale gelinceye kadar boya uzaklaştırıcı solüsyon ile yıkanır daha sonra jel görüntüleri alınarak gruplar arasındaki protein bantları incelenir (Laemmli, 1970). Bu çalışmada kullanılan standart proteinlerin ağırlıkları ise şöyledir; 11 kDa, 17kDa, 20 kDa, 25 kDa, 35 kDa, 48 kDa, 63 kDa, 75 kDa, 180 kDa.

MDA (Malondialdehit) Analizi

MDA tayininde, gruplardan 200 µl örnek alınarak % 8,1 SDS'ten 200 µl ilave edilmiştir. % 20'lik asetik asit'ten (pH: 3,5) 1,5 ml ve % 0,8'lik (pH: 3,5) TBA'dan 1,5 ml eklenerek son hacim 4 ml olacak şekilde distile su eklenmiştir. Daha sonra 95⁰C sıcaklıkta kaynar su banyosunda 1 saat beklenerek ve ardından soğutularak 1 ml distile su 15:1 (v/v) oranında 5 ml n-butanol-piridin karışımından eklenip vortekslenmiştir. 4000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildikten sonra üstteki organik tabaka alınıp 532 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Sonuçlar nmol/ml olarak kaydedilmiştir (Ohkawa ve ark., 1979; Aslan ve ark., 2018).

İstatistiksel Analizler

Bütün veriler SPSS 22 paket programında varyans analizi ile değerlendirilmiştir. Gruplar içi farklılıkları belirlemek için One Way Anova *Post Hoc* LSD testleri uygulanmıştır. Yapılan istatistiklerin güvenilirliği açısından ölçümler en az 3 tekrar olacak şekilde yapılmıştır.

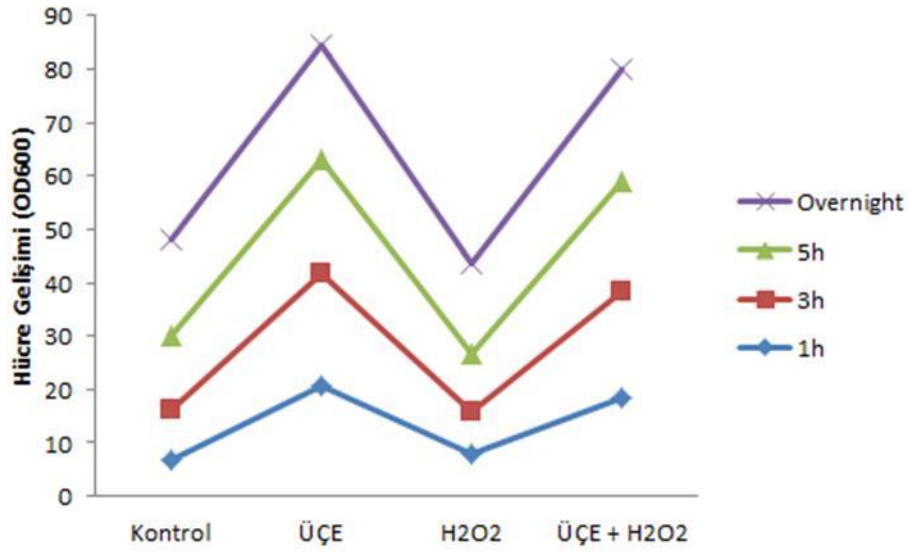
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın sonuçlarının gelecekte yapılacak olan diğer çalışmalara potansiyel bir kaynak olacağını umuyoruz. Şekil 1'e göre farklı gelişim zamanları olan gruplar arasında anlamlı bir fark olduğu gözlenmektedir (p< 0,05). Kültür ortamına aktarılan üzüm çekirdeği ekstraktının (ÜÇE), H₂O₂'in olumsuz etkisine karşı hücre gelişimini arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de verilen pelet total protein sonuçları ile Çizelge 2 ve Şekil 4'de verilen süpernatant total protein sonuçları incelendiğinde, ÜÇE'nin, *S. cerevisiae*'de protein

sentezini teşvik ettiğini söyleyebiliriz. Özellikle H_2O_2 grubu ile kıyaslandığında ÜÇE (%8) +

H_2O_2 (15 milimolar) grubunda yüksek oranda arttığı görülmektedir.

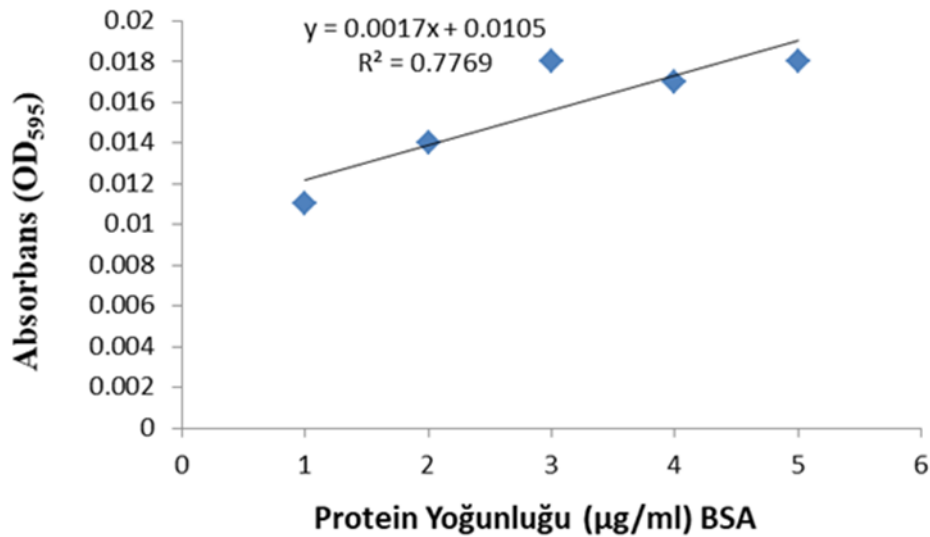


Şekil 1. *S. cerevisiae*'nin üzüm çekirdeğinde farklı saatlerdeki hücre gelişimi

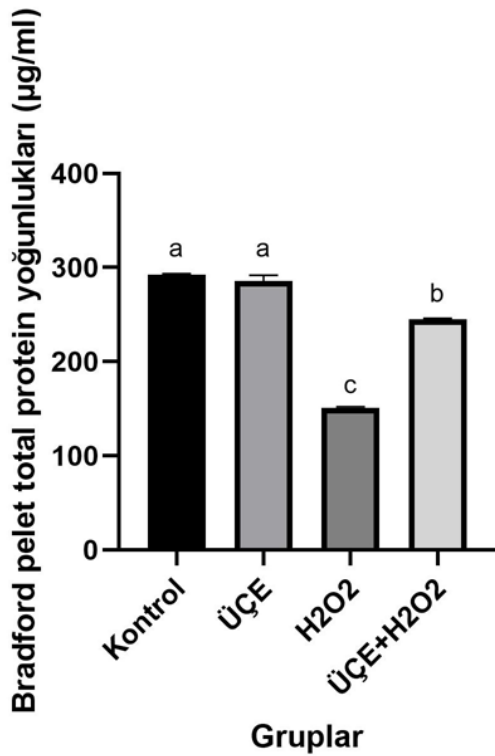
Çizelge 1. Bradford pelet total protein yoğunlukları

GRUPLAR (Pelet)	Total Protein Yoğunluğu ($\mu\text{g/ml}$)
Kontrol	292.94 ± 2.51^a
ÜÇE	282 ± 2.61^a
H_2O_2	152.21 ± 2.03^c
ÜÇE + H_2O_2	246.25 ± 2.04^b

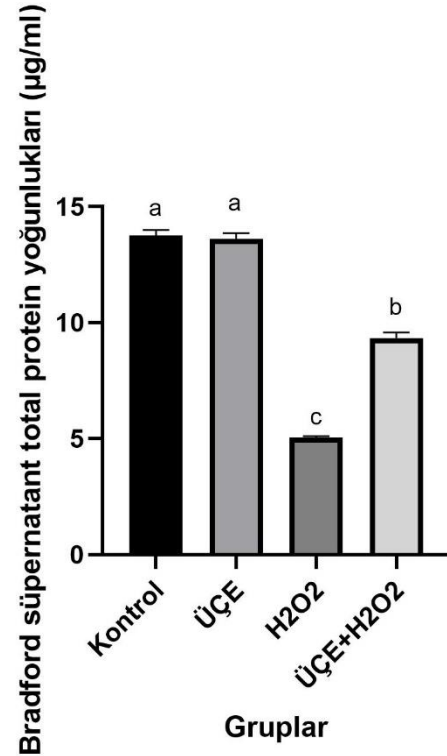
a-c: Sütunlarda farklı harfi taşıyan gruplar arası fark önemlidir ($p < 0,05$). One- Way ANOVA *Post Hoc* LSD Testi.



Şekil 2. Bradford BSA (bovin serum albümin) standart eğrisi



Şekil 3. Bradford pelet total protein yoğunlukları



Şekil 4. Bradford süpernatant total protein yoğunlukları

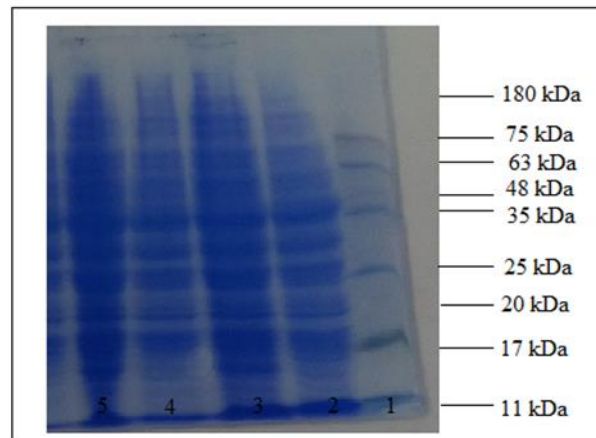
Çizelge 2. Bradford süpernatant total protein yoğunlukları

GRUPLAR (Süpernatant)	Total Protein Yoğunluğu (µg/ml)
Kontrol	13.47 ± 0.56 ^a
ÜÇE	13.35 ± 1.49 ^a
H ₂ O ₂	5.09 ± 0.94 ^c
ÜÇE + H ₂ O ₂	9.55 ± 0.21 ^b

a-c: Sütunlarda farklı harfi taşıyan gruplar arası fark önemlidir (p < 0,05). One- Way ANOVA *Post Hoc* LSD Testi.

Şekil 5'teki SDS-PAGE jel görüntüsü incelendiğinde; protein yoğunluğunun, H₂O₂ grubuna kıyasla ÜÇE (%8) + H₂O₂ (15 milimolar) grubunda yüksek oranda arttığı gözlenmektedir.

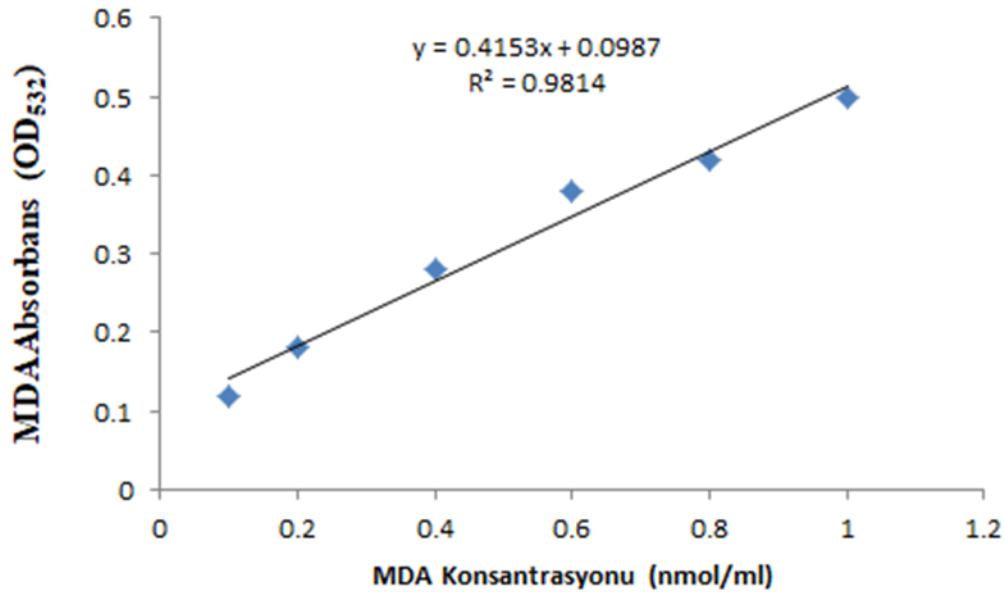
Çizelge 3, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilen MDA seviyelerini incelediğimizde; H₂O₂ grubunda MDA seviyesinin en yüksek olduğu, ÜÇE (%8) + H₂O₂ (15 milimolar) grubunda ise anlamlı bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir.

Şekil 5. SDS- PAGE pelet protein bantları. Bantlar 1: Marker; 2: Kontrol; 3: ÜÇE; 4: H₂O₂; 5: ÜÇE + H₂O₂

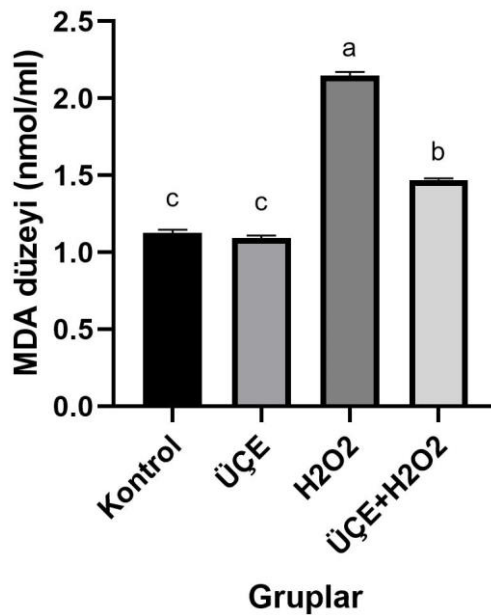
Çizelge 3. Gruplar arası MDA düzeyi

GRUPLAR	MDA Seviyesi (nmol/ml)
Kontrol	1.19 ± 0.02 ^c
ÜÇE	1.11 ± 0.03 ^c
H ₂ O ₂	2.12 ± 0.02 ^a
ÜÇE+ H ₂ O ₂	1.47 ± 0.02 ^b

a-c: Sütunlarda farklı harfi taşıyan gruplar arası fark önemlidir (p < 0,05). One- Way ANOVA *Post Hoc* LSD Testi.



Şekil 6. MDA standart eğrisi



Şekil 7. Gruplar arasındaki MDA düzeyi

Bu çalışma sonucunda, ÜÇE'nin H₂O₂'nin olumsuz etkilerine rağmen *S. cerevisiae*'nin gelişimini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Aslan

ve ark., (2014a), *S. cerevisiae*'de farklı şeker kaynaklarının bazı vitaminlerin ve yağ asitlerinin sentezinde değişikliklere neden olduğunu

belirtmişlerdir. Aslan ve Can (2015a), ÜÇE'nin *S. cerevisiae* kültüründe krom hasarına karşı oksidatif hasarı azaltarak hücre büyümesini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Aslan ve Can (2015b), portakal suyunun *S. cerevisiae*'de oksidatif hasarı azaltmasının yanı sıra hücre büyümesini ve protein sentezini arttırmada koruyucu bir role sahip olduğunu belirtmişlerdir. Soquetta ve ark., (2016), kivi meyvesinin bazı mikroorganizmaların proliferasyonu azalttığını tespit etmişlerdir. Aslan (2015), farklı meyve suları ve bunların kombinasyonlarının, *S. cerevisiae*'de oksidatif hasarı azaltma ve hücre büyümesini arttırmada koruyucu bir rolü olduğunu vurgulamıştır. Park ve ark., (2014), farklı hastalıkların inhibisyonunda ve tedavisinde etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Choudhary ve Mishra, (2018), bakla (*Vicia faba* L.) tohum ekstraktının *S. cerevisiae*'de oksidatif hasara karşı koruyucu bir role sahip olduğunu belirtmişlerdir. Babel ve ark., (2018), çinko oksit nanoparçacıklarının, *S. cerevisiae*'de hücre duvarı bütünlüğü ve lipid homeostazını etkileyerek toksisiteyi indüklediğini tespit etmişlerdir. Aslan ve ark., (2017), kivi ekstraktının antioksidan özelliği sayesinde *S. cerevisiae*'de oksidatif hasarı azaltarak, hücre büyümesini arttırdığını belirtmişlerdir. Vishvakarma ve

Mishra, (2019), *Agaricus bisporus* kaynaklı bir proteaz inhibitörünün *S. cerevisiae*'de oksidatif strese karşı koruyucu etkisi olduğunu, Aslan ve ark., (2014b), nar suyunun *S. cerevisiae* büyümesi üzerinde koruyucu bir role sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aslan, (2018), dut ekstraktının *S. cerevisiae*'de H₂O₂ hasarına karşı önemli derecede koruma sağlayarak hücre büyümesini arttırdığını belirtmiştir. Rajkumari ve ark., (2018), *Syzygium jambos* ve *Terminalia citrina* bitkilerinin *S. cerevisiae*'de ROS kaynaklı oksidatif hasarı azaltabilen çok çeşitli enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidanları sentezleme özelliğine sahip olduğunu sonucuna varmışlardır. Aslan ve Can (2017), limon suyunun *S. cerevisiae*'de protein ekspresyonunu

uyardığı sonucuna varmışlardır. Sun ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, Alzheimer hastalığının GSK-3β'ye bağımlı mitokondriyal geçirgenlik geçişinde gözenek açılmasını önleyerek nöronal oksidatif hasarı iyileştirdiği sonucuna varmışlardır. Zhang ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, kolorektal kanser hücrelerindeki etkisini araştırmışlardır ve üzüm çekirdeği ekstraktının kanser hücreleri üzerinde terapötik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Targhi ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, farelerin kemik iliği hücrelerinde gama ışımaya karşı radyo-koruyucu etkilerini araştırmışlardır. Üzüm çekirdeği ekstraktının, serbest radikalleri süpürme ve antioksidan özelliği sayesinde kemik iliği hücrelerindeki genotoksisiteyi azaltarak toksik gama ışımaya karşı koruyucu bir rolü olduğu sonucuna varmışlardır. Tu ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, yenidoğan hipoksik-iskemik (HI) beyin hasarı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Üzüm çekirdeği ekstraktının; antioksidan, antienflamatuar, antikanser ve antiapoptoz etkileri sayesinde beyin hasarını azalttığı ve oluşan beyin hasarının etkili bir şekilde önlenmesi için yeni bir ilaç olma potansiyeline sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Santa ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, bağırsak ilişkili enflamatuar hastalıkların gelişiminin önlenmesindeki etkilerini araştırmışlardır ve üzüm çekirdeğinin yapısındaki fitokimyasalların bağırsak ilişkili enflamatuar hastalıklar gibi iltihaplı hastalıkların önlenmesinde oldukça etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Youssef ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, Parkinson hastası fare modelinde nöroprotektif etkisini araştırmışlardır. Üzüm çekirdeği ekstraktının reaktif oksijen türlerinin (ROS) seviyesini ve iltihaplanmayı azaltarak nöronların toksisiteye karşı korumada etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, üzüm çekirdeği tedavisinin nöronal kayıp ve gelişmiş motor fonksiyonlarının yanı sıra Parkinson hastalık modelinde oluşan dejenerasyona karşı etkili bir koruma sağladığını tespit etmişlerdir. Eldaim ve ark. (2019), üzüm çekirdeği

ekstraktının, katı tümöre bağlı böbrek hasarına karşı koruyucu etkisini araştırmışlardır ve üzüm çekirdeği tedavisinin böbrek dokusu yapısını iyileştirerek böbrek dokusu DNA hasarını azalttığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca, üzüm çekirdeği ekstraktının katı tümörün neden olduğu böbrek hasarına karşı ümit verici bir nefron koruyucu madde olduğunu belirtmişlerdir. Hasona ve Morsi (2019), üzüm çekirdeği ekstraktının, sıçanlarda deksametazonun neden olduğu hepatotoksisite üzerindeki iyileştirici etkisini araştırmışlardır ve bu araştırma sonucunda da özellikle üzüm çekirdeği tedavisinin sıçanlarda oksidatif strese, hiperlipidemiye ve deksametazonun neden olduğu hematolojik değişikliklere karşı koruyucu bir etki gösterdiği kanısına varmışlardır. Izadpanah ve ark., (2019), üzüm çekirdeği ekstraktından elde edilen merhemın sezaryen yara iyileşmesi üzerine etkisini araştırmışlardır ve araştırma sonucunda üzüm çekirdeği ekstraktının yara iyileşmesini arttırmada faydalı terapötik etkilere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, üzüm çekirdeği ekstraktının gelecekte daha büyük sezaryen ve diğer yaralanmalarda yeni bir ilaç potansiyeline sahip olacağı sonucuna varmışlardır.

SONUÇ

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde; üzüm çekirdeği ekstraktının *S. cerevisiae*'de hidrojen peroksitin oluşturduğu oksidatif hasara karşı oldukça etkili olduğunu, total protein sentezini teşviklediği, hücre gelişimini arttırdığını, hücreyi oksidatif hasara karşı koruduğunu söyleyebiliriz. Bu bulguların, hayvanlar ve insanlar üzerinde de yapılacak olan çalışmaları destekleyeceğini ve benzer sonuçlar alınacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

Aslan, 2006. *Plasmodium vivax*'ın laktat dehidrogenaz enzimini kodlayan genin ifade edilerek ilgili proteinin saflaştırılması ve analizlerinin yapılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

- Aslan A, 2015. The Effects of Different Essential FJ and their Combination on *Saccharomyces cerevisiae* Cell Growth. *Progress in Nutrition*, 17 (1): 36-40.
- Aslan A, 2018. Cell Culture Developing and the İmaging of Total Protein Product Changing with SDS-PAGE in *Saccharomyces cerevisiae*. *Progress Nutrition*, 20 (1): 128-132.
- Aslan A, Baspınar S, Yılmaz O, 2014b. Is Pomegranate Juice has a Vital Role for Protective Effect on *Saccharomyces cerevisiae* Growth?. *Progress in Nutrition*, 16 (3): 212-217.
- Aslan A, Can MI, 2015a. The inhibition of Chromium Effect in *Saccharomyces cerevisiae* Thrive from Grapefruit. *Progress in Nutrition*, 17 (4): 339-342.
- Aslan A, Can MI, 2015b. The Effect of Orange Juice against to H₂O₂ Stress in *Saccharomyces cerevisiae*. *Progress in Nutrition*, 17 (3): 250-254.
- Aslan A, Can MI, Boydak D, 2014a. Anti-Oxidant Effects of Pomegranate Juice on *Saccharomyces cerevisiae* Cell Growth. *Afr J Tradit Complement Altern Med*, 11 (4): 14-18.
- Aslan A, Gök Ö, Erman O, 2017. The Protective Effect of Kiwi Fruit Extract against to Chromium Effect on Protein Expression in *Saccharomyces cerevisiae*. *Progress in Nutrition*, 19(4): 472-476.
- Aslan A, Gök Ö, Erman O, Kuloğlu T, 2018. Ellagic Acid İmpedes Carbontetrachloride-İnduced Liver Damage in Rats Through Suppression of NF-kB, Bcl-2 and Regulating Nrf-2 and Caspase Pathway. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 105: 662-669.
- Aslan A. Can MI, 2017. Protein Expression Product Alterations in *Saccharomyces cerevisiae*. *Progress in Nutrition*, 19 (1): 81-85.
- Aybastier Ö, Dawbaa S, Demir C, 2018. Investigation of Antioxidant Ability Of Grape Seeds Extract to Prevent Oxidatively Induced DNA Damage by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1072: 328-335.
- Babele PK, Thakre PK, Kumawat R, Tomar RS, 2018. Zinc Oxide Nanoparticles Induce Toxicity by Affecting Cell Wall Integrity Pathway, Mitochondrial Function and Lipid Homeostasis in *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemosphere*, 213: 65-75.
- Choudhary DK, Mishra A, 2018. *In vitro* investigation of Hypoglycemic and Oxidative Stress Properties of Fava Bean (*Vicia faba* L.) Seed Extract in *Saccharomyces cerevisiae* 2376. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 48 (10): 920-929.

- Eldaim MAA, Tousson E, El Sayed IET, El Aleim HA and Elsharkawy HN, 2019. Grape seeds proanthocyanidin extract ameliorates ehrlich solid tumor induced renal tissue and DNA damage in mice. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 115: 108908.
- Göçmez A, Seferoğlu, HG, 2014. Asmalarda Resveratrol İçeriğini Etkileyen Faktörler ve İnsan Sağlığına Faydaları. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11 (1): 31 – 38.
- Hasona N and Morsi A, 2019. Grape seed extract alleviates dexamethasone-induced hyperlipidemia, lipid peroxidation, and hematological alteration in rats. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 34 (2): 213-218.
- Izadpanah A, Soorgi S and Geraminejad N, 2019. Effect of grape seed extract ointment on cesarean section wound healing: A double-blind, randomized, controlled clinical trial. *Complementary Therapies in Clinical Practice* 35: 323-328.
- Jacewicz D, Siedlecka-Kroplewska K., Drzeżdżon J, Piotrowska A, Wyrzykowski D, Tesmar A, Zamojc K, Chmurzyński L, 2017. Method for Detection of Hydrogen Peroxide in HT22 Cells. *Scientific Reports*, 7: 45673.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of Structural Proteins During the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680-685.
- Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K, 1979. Assay for Lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction. *Analyses of Biochemical*, 95: 351-358.
- Park YS, Namiesnik J, Vearasilp K, Leontowicz H, Leontowicz M, Barasch D, Nemirovski A, Trakhtenberg S, Gorinstein S, 2014. Bioactive Compounds and the Antioxidant Capacity in New Kiwi Fruit Cultivars. *Food Chemistry*, 165: 354–361.
- Rajkumari J, Dyavaiah M, Sudharshan SJ, Busi S, 2018. Evaluation of *in vivo* Antioxidant Potential of *Syzygium jambos* (L.) Alston and *Terminalia citrina* Roxb. towards Oxidative Stress Response in *Saccharomyces cerevisiae*. *J Food Sci Technol*, 55 (11): 4432-4439.
- Santa K, Kumazawa Y and Nagaoka I, 2019. The potential use of grape phytochemicals for preventing the development of intestine-related and subsequent inflammatory diseases. *Endocrine, Metabolic & Immune Disorders Drug Targets*, doi: 10.2174/1871530319666190529105226, (in press).
- Soquetta MB, Stefanello FS, Mota Huerta K, Monteiro SS, Rosa CS, Terra NN, 2016. Characterization of Physicochemical and Microbiological Properties, and Bioactive Compounds, of Flour Made from the Skin and Bagasse of Kiwi Fruit (*Actinidia deliciosa*). *Food chemistry*, 199: 471-478.
- Sun Q, Jia N, Li X, Yang J and Chen, G, 2019. Grape seed proanthocyanidins ameliorate neuronal oxidative damage by inhibiting GSK-3 β -dependent mitochondrial permeability transition pore opening in an experimental model of sporadic Alzheimer's disease. *Aging*, 11(12):4107-4124.
- Targhi RG, Banaei A and Saba V, 2019. Radioprotective effect of grape seed extract against gamma irradiation in mouse bone marrow cells. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 15 (3): 512-516.
- Tu X, Wang M, Liu Y, Zhao W, Ren X, Li Y, Liu H, Gu Z, Jia H and Li G, 2019. Pretreatment of grape seed proanthocyanidin extract exerts neuroprotective effect in murine model of neonatal hypoxic-ischemic brain injury by its antiapoptotic property. *Cellular and Molecular Neurobiology*, 1-9.
- Vishvakarma R, Mishra A, 2019. Protective Effect of a Protease Inhibitor from *Agaricus bisporus* on *Saccharomyces cerevisiae* Cells against Oxidative Stress. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 1-11.
- Zhang R, Yu Q, Lu W, Shen J, Zhou D, Wang Y, Gao S and Wang Z, 2019. Grape seed procyanidin B2 promotes the autophagy and apoptosis in colorectal cancer cells via regulating PI3K/Akt signaling pathway. *OncoTargets and Therapy*, 12: 4109-4118.
- Youssef S, Brisson G, Doucet-Beaupré H, Castonguay AM, Gora C, Amri M and Lévesque M, 2019. Neuroprotective benefits of grape seed and skin extract in a mouse model of Parkinson's disease. *Nutritional Neuroscience*, doi: 10.1080/1028415X.2019.1616435, (in press).

Saintpaulia Sulu Yaprak Özütü Kullanılarak Sentezlenen Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel ve Antibiyofilm Aktivitesi

Nesrin KORKMAZ^{1*}

ÖZET: Günümüzde nanopartiküller farklı alanlarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. İlk zamanlar nanopartiküllerin sentezinde fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktaydı. Kimyasal olarak sentezlenmiş nanoparçacıkların toksik etkisinin üstesinden gelmek için biyosentez (yeşil sentez) bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, Afrika menekşesinin (*Saintpaulia*) yaprak özütü ile gümüş nanopartiküllerin (AgNP'lerin) yeşil sentezi gerçekleştirilerek karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon sonucunda ~432 nm dalga boyunda spektrum gösteren, 40.4 nm büyüklüğünde küresel boyutta nanopartiküllerin oluştuğu belirlenmiştir. AgNP'lerin dört Gram-pozitif ve dört Gram-negatif bakteri suşlarına karşı antibakteriyel ve biyofilm inhibisyon aktiviteleri belirlenmiştir. 10 mM konsantrasyonda gümüş nanopartiküller tüm bakteri suşlarına karşı bakteriyosidal etki göstermiştir. Antibiyofilm aktivitesi çalışmasında ise en yüksek inhibisyon yüzdesi 10 mM konsantrasyonda %80.3 oranında *Salmonella infantis* suşuna karşı elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Saintpaulia*, Gümüş nanopartiküller, Yeşil sentez, Antibakteriyel aktivite, Antibiyofilm aktivite

Antibacterial Activity and Biofilm Property of Silver Nanoparticles Synthesized by Using *Saintpaulia* Aqueous Leaf Extract

ABSTRACT: Today, nanoparticles are effectively used in different areas. Initially, physical and chemical methods were used in the synthesis of nanoparticles. Biosynthesis (green synthesis) has emerged as an alternative to overcome the toxic effect of chemically synthesized nanoparticles. In this study, green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) with the leaf extract of African violet plant (*Saintpaulia*) was carried out. As a result of the characterization, it was determined that nanoparticles were formed at a spherical size of 40.4 nm with a spectrum showing a spectrum at a wavelength of 432 nm. Antibacterial and biofilm inhibition activities of AgNPs against four Gram-positive and four Gram-negative were determined with bacterial strains. Silver nanoparticles at 10 mM concentration showed bacteriocidal activity against all bacterial strains. In the antibiotic activity study, the highest inhibition percentage was obtained against the *Salmonella infantis* strain at 80.3% at a concentration of 10 mM.

Keywords: *Saintpaulia*, Silver nanoparticles, Green synthesis, Antibacterial activity, Antibiofilm activity

¹ Nesrin KORKMAZ (Orcid ID: 0000-0002-7896-1042), Bartın Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Bartın, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Nesrin KORKMAZ, e-mail: nkorkmaz@bartin.edu.tr

GİRİŞ

Nanoteknoloji ve nanopartiküller, havacılık-uzay mühendisliği, nano-elektronik, çevre iyileştirme, tıbbi sağlık ve tüketici ürünlerindeki potansiyel uygulamaları ile giderek daha fazla tanınmaktadır (Gerber ve Lang, 2006; Singh ve ark., 2009; Ahamed ve ark., 2009; Bar ve ark., 2009; Park ve ark., 2011). Nanoparçacıklar, tanım gereği, 1-100 nm arasında boyutlara sahip yapılardır (Kim ve ark., 2009; Chaloupka ve ark., 2010).

Yüksek yüzey / hacim oranlarından dolayı birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca nanopartiküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Li ve ark., 2001; Sharma ve ark., 2009). Nanopartiküllerin sentezi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Genel olarak, fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri hem çok pahalı hem de insan sağlığı ve çevre için oldukça tehlikelidir. Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) sentezi için en yaygın yöntem inorganik ajanlar tarafından kimyasal indirgemeyi içeren yöntemlerdir. Kimyasal olarak sentezlenen AgNP'lerin kullanımı, insan ve diğer canlılar için toksisite hakkında endişeler uyandırmaktadır. Olası toksik etkileri azaltmak için, biyojenik nanopartiküllerin kullanımı popüler hale gelmiştir (Antony ve ark., 2013; Mathur ve ark., 2014). AgNP'lerin sentezi için bitki özleri, bakteriler, mayalar ve mantarlar gibi biyolojik ajanların kullanımı, sıfır kimyasal toksisiteye sahip biyolojik uygulamalar için güvenli bir seçimdir (Antony ve ark., 2013; Mathur ve ark., 2014). İlginç bir şekilde, biyolojik olarak hazırlanmış AgNP'ler yüksek verim, çözünürlük ve yüksek stabilite göstermektedir (Gurunathan ve ark., 2009). Son yıllarda bu tür çalışmalara sıklıkla rastlanmakta ve nanoteknoloji ile biyoteknolojiyi birbirine bağlayan bir yaklaşım olma yolunda hızla gelişmektedir.

Nanoteknolojinin hızlı gelişimi ile nanoparçacık uygulama alanları daha da genişletilmiştir. Nano malzemelerden Ag içerikli

ürünleri biyomedikal alanda en yaygın kullanılan materyallerdir (Colvin, 2003; Nel ve ark., 2006; Wallace ve ark., 2007; Korani ve ark., 2013). Tıbbi uygulama alanında, yara örtüleri, kontraseptif cihazlar, cerrahi aletler, bandajlar ve kemik protezleri nano gümüş ile kaplanır veya gömülür. AgNP'lerin diğer kullanımları; solunum cihazları, ev tipi su filtreleri, antibakteriyel spreylere, kozmetik, deterjan ve tekstil ürünleridir (Lee ve El-Sayed, 2006; Lee ve ark., 2007; Vigneshwaran ve ark., 2007; Ji ve ark., 2007; Chen ve Schluesener, 2008; Kim ve ark., 2009; Arora ve ark., 2009; Korbekandi ve ark., 2013).

AgNP'lerin antibakteriyel özelliklere sahip olduğu da uzun zamandan beri bilinmektedir (Sukdeb ve ark., 2007). AgNP'ler, mikroorganizmalar ile daha iyi temas sağlayan geniş yüzey alanlarından dolayı daha etkili antimikrobiyal özellikler göstermektedirler. AgNP'ler hücre zarına yapışır ve bakterilere nüfuz eder. Bakteriyel zar da kükürt içeren proteinler vardır. Nanopartiküller, hücrede bu protein ve DNA gibi fosfor içeren bileşiklerle etkileşime girer. AgNP'lerin bakteri hücrelerine girdiğinde bakteri merkezinde düşük moleküler ağırlıklı bir bölge oluşturur ve burada bakteri toplanarak hücre DNA'yı gümüş iyonlarından korur. AgNP'ler, solunum zincirine ve hücre ölümüne yol açan hücre bölünmesine saldırır. Bu parçacıklar bakteri hücrelerinde bakteri öldürücü aktivitelerini artıran gümüş iyonları salgırlar (Feng ve ark., 2000). Ayrıca, eşsiz plazmon-rezonans optik saçılma özellikleri, AgNP'nin biyo-algılama ve görüntüleme uygulamalarında kullanılmasını da sağlamaktadır (Ahamed ve ark., 2009).

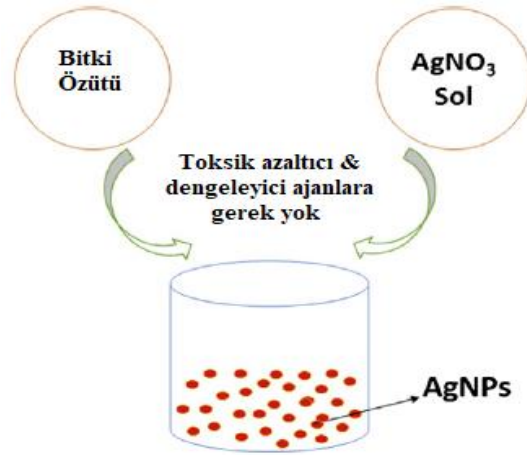
Bu çalışma, AgNP'lerin daha çevre dostu ve hızlı bir sentezi üzerine yapılmıştır. Çalışmamızda, AgNP'ler; *Saintpaulia* bitkisinin yaprak özütü kullanılarak biyolojik olarak sentezlenmiştir. UV-Vis, X-ışını difraktometresi ve SEM analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. AgNP'lerin sekiz bakteri üzerindeki antibakteriyel aktivitelerinin yanı sıra antibiyofilm etkisi de incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, biyojenik nanopartiküllerin sentezi için *Saintpaulia* (Afrika menekşesi) kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. *Saintpaulia* (Afrika menekşesi) bitkisi ve AgNP'lerin biyosentezi



Saintpaulia yaprakları toplanarak iki kez saf suyla iyice yıkandı ve kurutuldu. Kurutulmuş yapraklar porselen havanda iyice öğütüldü. 30 g ince toz *Saintpaulia* yaprağı kuru su 100 mL deiyonize su içinde manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra su banyosunda 60°C'de 10 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek filtre kağıdından süzülerek bitki özü elde edildi (Antony ve ark., 2013).

Gümüş nanopartiküllerin sentezi, Rather ve ark., (2013) ve Saini ve ark., (2013)'nin çalışma prosedürlerine benzer şekilde gerçekleştirildi. Kısacası, bitki özütü ve 1 mM AgNO₃ çözeltisi beherde 1:4 oranlarında karıştırılmıştır. Karışım 37°C'de 5 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre sonunda nanopartiküller, santrifüjle çöktürülerek karışımdan ayrıldı (3500 rpm'de 10 dakika boyunca). Süpernatant atıldı ve çökelti deiyonize suda yeniden süspanse edilerek koordine olmayan biyomoleküllerden kurtulmak için tekrar santrifüjlendi. AgNP'lerin karakterizasyon aşamasında; Ag⁺ iyonlarındaki azalmalar, UV-Vis spektrofotometresi (UV-Thermo scientific) ile gümüş nanopartiküllerin ortalama tanecik çapı, XRD (Brand name-Panalytical, Model-Empyrean Advance, made in

Netherlands) verileri ile hesaplandı. Morfoloji ve partikül büyüklüğünü belirlemek için elektron mikroskobu (SEM)'de (Tescan Maia3 XMU) taranarak karakterize edildi.

Elde edilen AgNP'lerin Minimum İnhibisyon Konsantrasyon (MİK) değerlerinin bulunması için; mikroorganizmaların sıvı kültürleri McFarland 0.5 bulanıklık değerine göre hazırlandı. Konsantrasyonu 10 mg mL⁻¹ olarak ayarlanan bitki özütünden, steril Luria Bertani sıvı besiyeri ile aynı hacimde olacak şekilde birinci kuyucuğa konuldu ve pipetaj işlemi yapılarak 0.3125 mg mL⁻¹ konsantrasyonuna kadar seri dilüsyonu yapıldı. Mikroplaklar 37°C'de 16-18 saat arasında inkübe edildi ve spektrofotometre cihazında 600 nm'de örneklerin absorpsiyon değerleri ölçüldü. MİK değerleri belirlendikten sonra bakterilerin üremediği kuyucukları tespit etmek amacı ile kuyucuklardan alınan örnekler steril bir öze yardımıyla Mueller Hinton Agar (MHA) katı besiyerine ekimleri yapılmış ve 37°C'de bir gece boyunca etüvde bekletilmiştir. Süre sonunda bakterileri öldüren ya da gelişimlerini engelleyen madde konsantrasyonları Minimum Bakterisidal/Bakteriostatik Konsantrasyon (MBK) değeri olarak kabul edilmiştir. Bu

çalışmanın devamında antibiyofilm aktivite belirlenmesi yapılmıştır. Biyofilm bakterilerin yüzeye ya da birbirlerine yapışarak meydana getirdikleri mikroorganizma kümesine biyofilm denir (Kumar ve ark., 2011). MİK deney koşulları ile aynı olan deney düzeneği kuruldu ve 37°C'de 48 saat inkübe edildi. Tüm kuyucuklar distile su ile birkaç kez yıkanıp, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuyucukların içerisine 130 µL %95'lik metanol eklendi ve 15 dakika boyunca bekletildi. Her kuyucuğa %0.1'lik kristal viyole çözeltisinden 125 µL konulup 10 dakika boyunca oda koşullarında inkübe edildi ve 2-3 defa distile su ile yıkandı. Daha sonra Gram pozitif bakteri (*Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Staphylococcus epidermidis* DSMZ 20044, *Bacillus subtilis* DSMZ 1971) içeren kuyucuklara, %33'lük glasiyel asetik asit çözeltisinden 200 µL Gram negatif (*Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Salmonella infantis*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* ATCC 25922) bakteri içeren kuyucuklara ise %95'lik etanol çözeltisinden 200 µL konulup, oda koşullarında 15 dakika bekletilmiş ve mikro plaka spektrofotometre cihazında (Thermo Scientific Multiskan GO) 600 nm'de okutulmuştur. Uygulanan AgNP'lerin antibiyofilm üzerindeki etkisini pozitif kontrolden elde edilen veriler göz önünde bulundurularak biyofilm inhibisyonunun

% azalma değeri hesaplanmıştır (Merrit ve ark., 2015).

% Azalma= $(1 - (K-Ö)/K) \times 100$ formülüne göre yapılmıştır. Bu formüle göre;

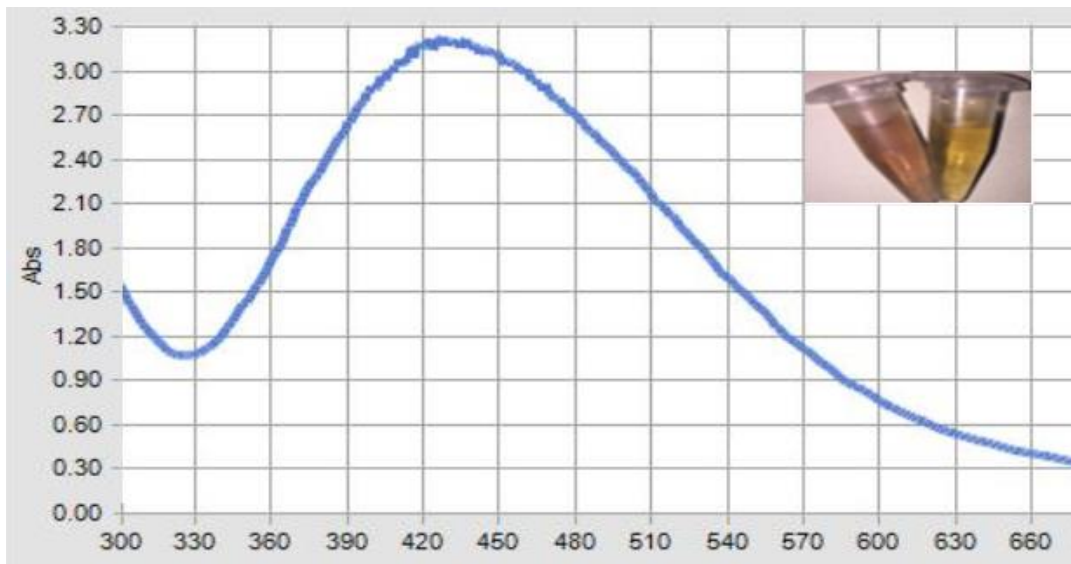
K: Pozitif kontrol (AgNP; sadece besiyeri ve mikroorganizma bulunduran) içeren kuyucuk.

Ö: Test kuyucukları (mikroorganizma inokulumu, besiyeri ve AgNP içeren kuyucuklar).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Saintpaulia yaprak özütü, AgNO₃ sulu çözeltisine eklendiğinde; Ag⁺ iyonları AgNP'lere indirgenir. Karışımdan yaklaşık 40 dakika sonra AgNP'lerin oluşumunu gösteren reaksiyon, solüsyonun renginin sarıdan koyu kahverengiye dönüşmesi ile gözlenmiştir (Şekil 2). Literatürde de metal nanopartiküllerdeki yüzey plazmon titreşiminin uyarılması nedeniyle, çözelti renginin sarımsı renklere kahverengi renk tonlarına dönüştüğü raporlanmıştır (Veerasingam ve ark., 2011; Namratha ve Monica, 2013).

Saintpaulia yaprak özütü varlığında AgNP'lerin UV-Vis absorpsiyon spektrumu, 432 nm'de optimum absorbansa sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2). Yaklaşık 430 nm'de absorbans zirvesinin daha önce Ag nanopartiküller için karakteristik olduğu rapor edilmiştir (Vilchis-Nestor ve ark., 2008).

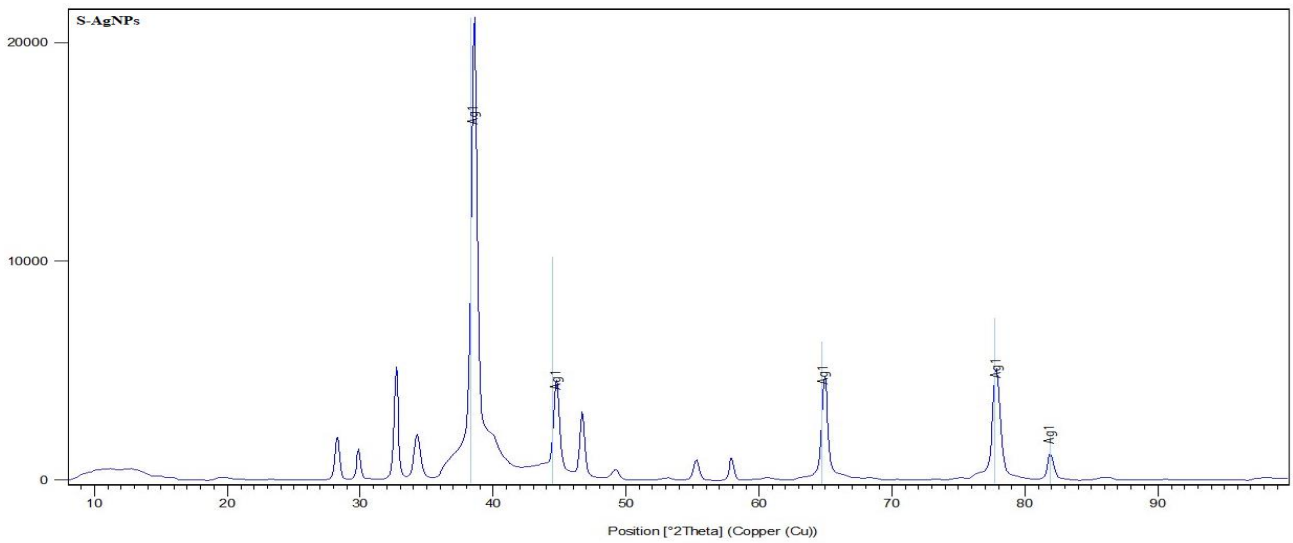


Şekil 2. *Saintpaulia* yaprak özütü ile sentezlenen AgNP'lerin UV-spektrumu

Yüksek OD (Absorbans optik dansite) değeri, nanoparçacık olarak Ag^+ 'nin Ag^0 'ye dönüşümünün yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Metal nanoparçacıkların biyosentezinde, indirgeme-oksidasyon gibi çekirdek reaksiyonları meydana geldiği için aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır. Genel olarak, biyolojik metotlar kullanılarak $AgNO_3$ 'ün $AgNP$ 'lere dönüştürülmesinin iki olası yolu vardır. İlk olarak, bitki ekstresinde bulunan organik maddeler $AgNO_3$ 'ün $AgNP$ 'lere

dönüşmesini sağlamış olabileceği, ikinci sebep glikoliz sırasında salınan enerjiden kaynaklanmış olabileceğidir (Vignesh ve ark., 2013). Mevcut sonuçlar, $AgNP$ 'lerin sentezinden bitki özütünde bulunan organik maddelerin sorumlu olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

UV-Vis spektral analiz sonuçlarını doğrulamak ve partiküllerin kristalimsi yapısını anlayabilmek için, *Saintpaulia* yaprak özütüne maruz kalan Ag^+ iyonlarının Ag^0 'a indirgenen örneği XRD ile incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. *Saintpaulia* yaprak özütü ile sentezlenen $AgNP$ 'lerin X-ışını kırınım modeli

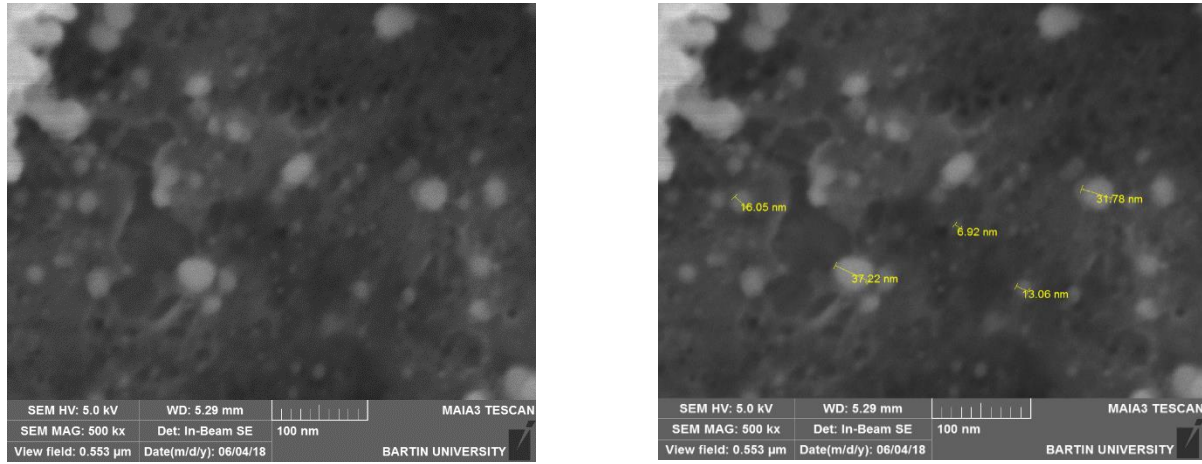
2.33030, 2.03191, 1.44700, 1.21849 ve 1.17755 Å değerleriyle ilgili düzlemsel aralık (d hesaplanmış) değerleri olan 38.45° , 44.64° , 64.87° , 77.72° ve 81.78° 'de beş ana tepe düzlemlere (1), (2), (3), (4) ve (5) karşılık gelmektedir. Gözlenen diğer zirveler muhtemelen *Saintpaulia* yaprak özütünde mevcut bazı organik kalıntılara ait olduğu düşünülmektedir.

Gümüş nanopartiküllerin ortalama partikül çapı, aşağıdaki Scherrer eşitliği kullanarak hesaplanmıştır (Jyoti ve ark., 2016):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \quad (1)$$

Eşitlik 1'de; D , parçacık boyutu; λ , kullanılan X-ışınının dalga boyu; θ , Bragg açısı; β ise XRD tepe noktasının yarı yükseklikteki genişliği ve K , şekil faktörü bir sabittir ($K= 0.9$). XRD veri sonuçlarının hesaplanmasıyla partikül büyüklüğü yaklaşık olarak 40.4 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürde rapor edilen verilerle uyum içerisindedir (Dipankar ve Murugan, 2012; Antony ve ark., 2013).

Sentezlenen $AgNP$ 'lerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, nanopartiküllerin partikül büyüklüğünü ve şeklini belirlemek için alınmıştır.



Şekil 4. *Saintpaulia* yaprak özütü ile sentezlenen AgNP'lerin SEM görüntüleri

AgNP'lerin, 500k büyütmeyle alınan SEM görüntülerinden; 6 nm ile 37 nm arasında değişen farklı büyüklükte ve yuvarlak şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4). Benzer şekilde, *Pelargonium graveolens* (sardunya) yaprak ekstresi kullanılarak sentezlenen AgNP'lerin partikül boyutu 16-40 nm arasında elde edildiği rapor edilmiştir (Shankar ve ark., 2003).

Antibakteriyel madde olarak bilinen gümüş, bu özelliğinden dolayı tıbbi

uygulamalarda, gıda sektöründe, kozmetik ürünlerinde, tekstil endüstrisinde ve çevresel uygulamalar gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao ve ark., 2015). Çalışmamızda *Saintpaulia* yaprak özütü kullanılarak elde edilen AgNP'lerin bakteri büyümesini inhibe eden ya da bakterilerin %99'unu öldüren konsantrasyonları, seri dilüsyon yöntemi ile belirlendi (Çizelge 1).

Çizelge 1. *Saintpaulia* yaprak özütü ile hazırlanan AgNP'lerin antibakteriyel aktiviteleri

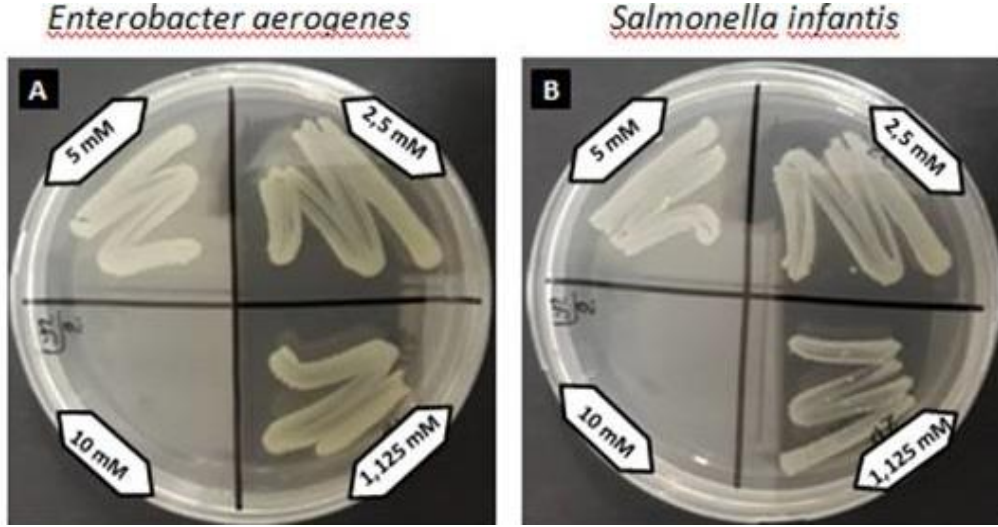
Bakteri suşları	AgNp Konsantrasyonları					
	10 mM	5 mM	2.5 mM	1.25 mM	0.625 mM	0.3125 mM
<i>E. aerogenes</i>	*	M				
<i>S. infantis</i>	*	M				
<i>S. typhimurium</i>	*		M			
<i>E. coli</i>	*	M				
<i>E. faecalis</i>	*	M				
<i>S. aureus</i>	*	M				
<i>S. epidermidis</i>	*	M				
<i>B. subtilis</i>	*	M				

M: minimum inhibe edici konsantrasyon

*: bakteriosidal konsantrasyon

Elde edilen sonuçlara göre AgNP'ler 10 mM derişimde tüm bakterilere karşı bakteriyosidal etki gösterirken (Şekil 5), *S. typhimurium* suşu hariç, diğer tüm bakterilere

karşı 5 mM derişimde minimum inhibe edici etki gösterdiği görülmüştür, *S. typhimurium* suşuna ise 2.5 mM derişimde minimum inhibe edici etki görülmüştür.



Şekil 5. Saintpaulia özütünden elde edilen nanopartiküllerin *E. aerogenes* (A) ve *S. infantis* (B) bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri

Dipankar ve Murugan (2012), *Iresine herbstii* (kan yaprağı, çingene şalvarı) yaprağı özütünden elde edilen gümüş nanopartiküller *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *E. faecalis* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı güçlü bir antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda *Saintpaulia* yaprak özütünden elde ettiğimiz AgNP'ler de *S. aureus*, *E. coli* ve *E. faecalis* bakterilerine karşı düşük konsantrasyonlarda dahi antibakteriyel etki göstermiştir. Singhal ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada, bir fesleğen türü olan *Ocimum sanctum* bitkisi özütünden elde ettikleri AgNP'leri *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri üzerinde analiz etmiş ve nanopartiküllerin standart olarak kullanılan antibiyotiklerden bile daha düşük konsantrasyonda antibakteriyel etkisi olduğunu belirtmiştir. Çalışmamızda kullandığımız nanopartiküllerin de düşük konsantrasyonda antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür (Çizelge 1).

Gümüş iyonlarının, tiyol grup enzimleri ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiği ve bunları etkisiz hale getirdiği bildirilmektedir (Jeong ve ark., 2005; Lee ve ark., 2006; Russell ve Hugo, 1994). Ayrıca, AgNP'lerin bakterilerde DNA replikasyonunu engellediği öne sürülmüştür. Elde ettiğimiz sonuçlar, AgNP'lerin 2.5 mM ve 5 mM konsantrasyonlarda bakteriyel büyümeyi inhibe

ettiğini, 10 mM konsantrasyonlarda ise bakteriyel büyümeyi durdurduğunu göstermektedir (Çizelge 1).

Bakteriler tarafından meydana getirilen biyofilm tabakası su şebekeleri, gıda endüstrisi, atık su arıtma tesisleri ve kağıt endüstrisi gibi alanlarda çeşitli sorunlara neden olmaktadır (Reg, 2011). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda hemen hemen tüm konsantrasyonlarda AgNP'lerin kuvvetli bir biyofilm inhibisyon etkisi görülmüştür (Çizelge 2). 10 mM konsantrasyonda, *S. infantis* bakterisinin oluşturduğu biyofilm tabakası %80.3 oranında inhibe edilerek en yüksek oranda etki görülmüştür. AgNP'ler Gram pozitif bakterilere karşı tüm konsantrasyonlarda etki ederken, 0.3125 mM konsantrasyonda *E. aerogenes* suşuna, 1.25 mM konsantrasyonda *S. typhimurium* suşuna ve 2.5 mM konsantrasyonda ise *E. coli* CFAI suşuna karşı herhangi bir etki gözlenmemiştir.

Kalishwaralal ve ark. (2010) yapmış oldukları çalışmada, AgNP'lerin *P. aeruginosa* ve *E. coli*'nin biyofilm oluşumunu inhibe ettiğini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise Gurunathan ve ark. (2014), AgNP'lerin *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *S. flexneri* ve *S. Pneumonia*'ya karşı antibiyofilm etkisinin olduğunu göstermişlerdir.

Çizelge 2. Saintpaulia yaprak özütü ile hazırlanan AgNP'lerin antibiyofilm aktiviteleri

Bakteri suşları	AgNP Konsantrasyonları					
	10 mM	5 mM	2.5 mM	1.25 mM	0.625 mM	0.3125 mM
<i>E. aerogenes</i>	21.4	31.43	11.3	16.3	21.8	0
<i>S. infantis</i>	80.3	49.8	29.7	10.16	15.53	18.3
<i>S. typhimurium</i>	47.7	68.4	7.00	0	7.43	23.3
<i>E. coli</i>	42.2	33.3	0	7.6	13.3	8.2
<i>E. faecalis</i>	75.6	41.6	18.37	30.87	30.64	28.93
<i>S. aureus</i>	14.01	11.7	8.23	10.31	10.01	18.43
<i>S. epidermidis</i>	9.26	4.35	8.24	10.2	14.38	16.26
<i>B. subtilis</i>	60.82	63.1	52.21	35.35	36.12	32.24

AgNP'ler sahip oldukları geniş yüzey alanlarından dolayı, bakterilere ve bakterilerin oluşturdukları biyofilm tabakasına karşı iyi bir etki göstermektedirler. Özellikle bakteri hücresi zarında yer alan kükürtlü bileşikler, protein ve DNA'da yer alan fosfor içeren bileşikler ile etkileşime girerler (Feng ve ark., 2000). Her iki çalışmada kullanılan, *E. coli*, *S. aureus* bu çalışmada da kullanılmış ve her iki mikroorganizmaya karşı olumlu sonuçlar alınmıştır.

SONUÇ

Bu çalışma, metal nanopartiküllerin sentezi için doğal, çevre dostu ve kolayca bulunabilen bitkisel ajanları bulmak amacıyla yapılmıştır. Dünyadaki görsel çekiciliği, iç mekânlar gibi gölgeli alanlardaki dayanıklılığı, tüm bir yıl boyunca vejetatif olarak çoğaltılabilmesi gibi karakteristik özelliklerinden dolayı *Saintpaulia* ajan olarak seçilmiştir. *Saintpaulia* yaprak özütünde bulunan fitokimyasalların, gümüş iyonlarını metalik nanoparçacıklar halinde azalttığına inanılmaktadır.

Saintpaulia yaprak özütü kullanılarak hazırlanan biyosentetik gümüş nanoparçacıkları, MİK, MBK değerleri ve antibiyofilm etkisi bu çalışmada belirtildiği gibi etkili bir antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Gümüş nanopartikülleri, özellikle yanık tedavisinde kullanılan yara kremlerinde, gümüş sargısında veya gümüş kaplı tekstil kumaşlarında kullanılabileceği gibi bu nanopartiküller gıda endüstrisinde ve su arıtma

tesislerinde biyofilm oluşumunu engellemek amacıyla kullanılabilir. Gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel etki mekanizmalarını netleştirmek için, daha ayrıntılı analizler gerekmektedir. Genel olarak, bu AgNP'ler, antibiyotiğe dirençli mikroorganizmaların kontrolünde ve tıbbi tedavinin kontrolü için uygun yollardan biri gibi görünmektedir. Çalışmamızda temsil edilen veriler alternatif tıp için yeni ve keşfedilmemiş bir nano malzeme alanına katkıda bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ahamed M, AlSalhi MS, Siddiqui MKJ, 2009. Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, 411 (23-24): 1841-1848.
- Antony JJ, Nivedheetha M, Siva D, Pradeepha G, Kokilavani P, Kalaiselvi S, Sankarganesh A, Balasundaram A, Masilamani V and Achiraman S, 2013. Antimicrobial activity of *Leucas aspera* engineered silver nanoparticles against *Aeromonas hydrophila* in infected *Catla catla*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 109: 20-24.
- Arora S, Jain J, Rajwade JM, & Paknikar KM, 2009. Interactions of silver nanoparticles with primary mouse fibroblasts and liver cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 236 (3): 310-318.
- Bar H, Bhui DK, Sahoo GP, Sarkar P, De SP, Misra A, 2009. Green synthesis of Silver Nanoparticles Using Latex Of *Jatropha curcas*. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, b339: 134-139.
- Chaloupka K, Malam Y, & Seifalian AM, 2010. Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. *Trends in biotechnology*, 28 (11): 580-588.

- Chen X, & Schluesener HJ, 2008. Nanosilver: a nanoparticle in medical application. *Toxicology Letters*, 176 (1): 1-12.
- Colvin VL, 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnology*. 21: 1166–1170.
- Dipankar C, Murugan S, 2012. The green synthesis, characterization and evaluation of the biological activities of silver nanoparticles synthesized from *Iresine herbstii* leaf aqueous extracts. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 98: 112–119.
- Feng QL, Wu j, Chen GQ, Cui FZ, Kim TN, Kim JO, 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 52 (4): 662-668.
- Gao X, Yourick JJ, Topping VD, Black T, Olejnik N, Keltner Z, Sprando RL, 2015. Toxicogenomic study in rat thymus of F1 generation offspring following maternal exposure to silver ion. *Toxicol. Reports*, 2: 341–350.
- Gerber C, Lang HP, 2006. How the doors to the nano-world were opened. *Nature Nanotechnology*, 1 (1): 3.
- Gurunathan S, Han JW, Kwon D-N, Kim J-H, 2014. Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria, *Nanoscale Research Letters*, 9: 373.
- Gurunathan S, Kalishwaralal K, Vaidyanathan R, Venkataraman D, Pandian SR, Muniyandi J, Hariharan N, Eom SH, 2009. Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74: 328–335.
- Jeong SH, Yeo SY, Yi SC, 2005. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers, *Journal of Materials Science*, 40: 5407–5411.
- Ji JH, Jung JH, Kim SS, Yoon JU, Park JD, Choi BS, Chung YH, Kwon IH, Jeong J, Han BS, Shin JH, Sung JH, Song KS, Yu IJ, 2007. Twenty-eight-day inhalation toxicity study of silver nanoparticles in Sprague-Dawley rats. *Inhalation Toxicology*, 19: 857–871.
- Jyoti K, Baunthiyal M, Singh A, 2016. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9: 217-227.
- Kalishwaralal K, BarathManiKanth S, Pandian SRK, Deepak V, Gurunathan S, 2010. Silver nanoparticles impede the biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus epidermidis*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79: 340–344.
- Kim S, Choi JE, Choi J, Chung KH, Park K, Yi J, & Ryu, DY, 2009. Oxidative stress-dependent toxicity of silver nanoparticles in human hepatoma cells. *Toxicology in Vitro*, 23 (6): 1076-1084.
- Kim WY, Kim J, Park JD, Ryu HY, Yu IJ, 2009. Histological study of gender differences in accumulation of silver nanoparticles in kidneys of Fischer 344 rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 72: 1279–128.
- Korani M, Rezayat SM, Bidgoli SA, 2013. Sub-chronic Dermal Toxicity of Silver Nanoparticles in Guinea Pig: Special Emphasis to Heart, Bone and Kidney Toxicities. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 12: 511–519.
- Korbekandi H, Ashari Z, Irvani S, Abbasi S, 2013. Optimization of Biological Synthesis of Silver Nanoparticles using *Fusarium oxysporum*. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 12: 289–298.
- Kumar M.A, Anandapandian KTK., Parthiban K, 2011. Production and characterization of exopolysaccharides (EPS) from biofilm forming marine bacterium. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 54 (2): 259-265.
- Lee KS, El-Sayed MA, 2006. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 19220–19225.
- Lee HY, Park HK, Lee M, Kim K, Park S.B, 2007. A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications. *Chemical Communications*, 28: 2959–2961.
- Li L, Hu J, Yang W, Alivisatos AP, 2001. Band gap variation of size- and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods. *Nano Letters*, 1: 349–351.
- Mathur A, Kushwaha A, Dalakoti V, Dalakoti G. & Singh DS, 2014. Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plant and its characterization. *Der Pharmacia Lettre*, 5: 118–122.
- Namratha N, and Monica PV, 2013. Synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* (Neem) extract and usage in water purification. *Asian J. Pharm. Tech.*, 3 (4): 170-174.
- Nel A, Xia T, Madler L, Li N, 2006. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311: 622–627.
- Park MV, Neigh AM, Vermeulen JP, de la Fonteyne LJ, Verharen HW, Briedé JJ, van Loveren H, de Jong WH, 2011. The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles. *Biomaterials*, 32 (36): p.9810-9817.

- Rather MA, Sharma R, Gupta S, Ferosekhan S, Ramya VL, & Jadhao SB, 2013. Chitosan-nanoconjugated hormone nanoparticles for sustained surge of gonadotropins and enhanced reproductive output in female fish. *PloS one*, 8 (2): e57094, 1-10.
- Reg Bott T, 2011. Biofilms in Industry, in: *Ind. Biofouling*, 1st ed., Elsevier, 181–201.
- Russell AD, Hugo WB, 1994. Antimicrobial Activity and Action of Silver, *Progress in Medicinal Chemistry*, 31: 351–370.
- Saini J, Kashyap D, Batra B, Kumar S, Kumar R, & Malik, DK, 2013. Green synthesis of silver nanoparticles by using Neem (*Azadirachta indica*) and Amla (*Phyllanthus emblica*) leaf Extract. *Indian Journal of Applied Research*, 3 (5): 209-210.
- Shankar SS, Ahmad A, & Sastry M, 2003. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology Progress*, 19 (6): 1627-1631.
- Sharma VK, Yngard RA, Lin Y, 2009. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145: 83–96.
- Singh N, Manshian B, Jenkins GJS, 2009. NanoGenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials*, 30: 3891–3914.
- Singhal G, Bhavesh R, Kasariya K, Sharma AR, Singh RP, 2011. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Ocimum sanctum* (Tulsi) leaf extract and screening its antimicrobial activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (7): 2981-2988.
- Sukdeb P, Yu KT, Joon MS, 2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 73 (6): 1712-1720.
- Veerasamy R, Xin TZ, Gunasagan S, Xiang TFW, Yang EFC, Jeyakumar N, & Dhanaraj SA, 2011. Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15 (2): 113-120.
- Vignesh V, Anbarasi KF, Karthikeyeni S, Sathiyarayanan G, Subramanian P, & Thirumurugan R, 2013. A superficial phyto-assisted synthesis of silver nanoparticles and their assessment on hematological and biochemical parameters in *Labeo rohita* (Hamilton, 1822). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439: 184-192.
- Vigneshwaran N, Kathe AA, Varadarajan PV, Nachane RP, Balasubramanya RJ, 2007. Functional finishing of cotton fabrics using silver nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7: 1893–1897.
- Vilchis-Nestor AR, Sánchez-Mendieta V, Camacho-López MA, Gómez-Espinosa RM, Camacho-López MA, & Arenas-Alatorre JA, 2008. Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Materials Letters*, 62 (17-18): 3103-3105.
- Wallace WE, Keane MJ, Murray DK, Chisholm WP, Maynard AD, Ong TM, 2007. Phospholipid lung surfactant and nanoparticle surface toxicity: Lessons from diesel soots and silicate dusts. *Journal of Nanoparticle Research*, 9: 23–38.

Kişiyeye Özgü Geliştirilen Antijen Reseptörü ile Hücre Tedavisi (CAR-T)

Özlem GÖK¹, Abdullah ASLAN^{2*}

ÖZET: Vücudun kendi bağışıklık sisteminin kullanımı göz önüne alındığında, immünoterapi olarak adlandırılan tedavi; kanseri tedavi etmek için geleneksel tedavilerden daha etkili ve dayanıklı bir tedavi vaat etmektedir. Bir tür immünoterapi olan kimerik antijen reseptörü-T (CAR-T) hücre tedavisi, kanser tedavisinde umut verici yeni bir T hücresi immünoterapisidir. CAR-T; bir antijen tanıma parçası ve T hücresi sinyalleşme alanlarından oluşan bir füzyon proteinidir. CAR-T hücresi, ağırlıklı olarak; akut lenfoblastik lösemi (ALL), kronik lenfositik lösemi (KLL), lenfoma (Lenf kanseri), multipl miyeloma (kemik iliği kanseri) dahil olmak üzere hematolojik kanserlerin tedavisinde kullanılmıştır. CAR-T hücresi; melanom (cilt kanseri), meme kanseri ve sarkom (bağ dokusunda oluşan tümör) gibi tümörlerin tedavisinde ise büyük umut vaat etmektedir. Güvenlik ve etkinliği artırmak, üretim maliyetlerini azaltmak ve hematolojik kanserlerin ötesinde uygulanabilir kılmak için kimerik antijen reseptörü teknolojisinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmekte ve klinik çalışmaların sayısı katlanarak artmaya devam etmektedir.

Anahtar Kelimeler: İmmünoterapi, kimerik antijen reseptörü, T lenfosit

Personalized Antigen Receptor with Cell Therapy (CAR-T)

ABSTRACT: Given the use of the body's own immune system, immunotherapy; promises a more effective and durable treatment than traditional treatments to treat cancer. A type of immunotherapy chimeric antigen receptor-T (CAR-T) cell therapy is a promising new T cell immunotherapy in cancer treatment. CAR-T a fusion protein comprising an antigen recognition fragment and T cell signaling sites. CAR-T cell, predominantly; acute lymphoblastic leukemia (ALL), chronic lymphocytic leukemia (CLL), lymphoma (lymph cancer), multiple myeloma (bone marrow cancer) have been used in the treatment of hematological cancers. CAR-T cell; melanoma (skin cancer), breast cancer and sarcoma (tumor in the connective tissue), such as the treatment of tumors promises great promise. Studies are underway to improve chimeric antigen receptor technology to increase safety and efficacy, reduce production costs and make it more applicable than hematological cancers, and the number of clinical trials continues to grow exponentially.

Keywords: Immunotherapy, chimeric antigen receptor, T lymphocyte

¹ Özlem GÖK (Orcid ID: 0000-0001-8521-6369), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Elazığ, Türkiye

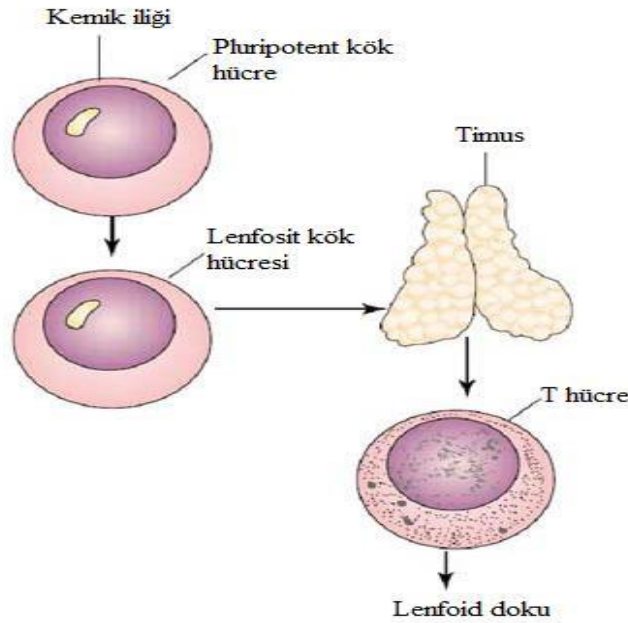
² Abdullah ASLAN (Orcid ID: 0000-0002-6243-4221), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Moleküler Biyoloji ve Genetik Programı, Elazığ, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Abdullah ASLAN, e-mail: aaslan@firat.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzde toplumda artan kanser hastalığı büyük bir endişe kaynağıdır. Bu nedenle güvenli ve etkili alternatif tedaviler bulmak, dünya genelindeki araştırmacıların temel hedeflerinden biri haline gelmiştir. Bu alternatif yaklaşımlardan biri olan immünoterapi olarak adlandırılan tedavi, kansere karşı savaşmak için antikolar, dendritik hücreler ve T lenfositler gibi bağışıklık sisteminin bileşenlerini kullanmakta ve harekete geçirmektedir (Kiesgen ve ark., 2018; Mollanoori ve ark., 2018). Özellikle T lenfositler, tümöre özgü antijenlerin belirlenmesinde kritik bir role sahiptir. Bu nedenle kanserli hücreleri yok etmek için hastanın kendi bağışıklık sisteminin gücünü kullanması immünoterapi kapsamında ele alınmıştır (Mollanoori ve ark., 2018). T hücreleri özel kısımlarıyla yabancı cisimleri tanıyıp yok

ederler. Kemik iliğinde oluşup, olgunlaşmak üzere primer lenfoid organ timusa gelirler (Şekil 1). Burada herhangi bir antijenik uyarı olmaksızın olgunlaşırlar. Bunun için timusta hücrelerin yüzeyine onları karakterize eden glikoprotein yapısında bir takım reseptörler eklenir. Bu reseptörler CD (Yüzey farklılaşma antijenleri) ile gösterilmektedir. CD2, CD4, CD8, CD50 gibi 50'ye yakın CD reseptörü bulunmaktadır. T lenfositleri CD4 ve CD8 reseptörü taşıyan lenfositler olarak iki alt gruba ayrılır. CD4 bulunan lenfositte CD8; CD8 bulunanda da CD4 reseptörü yoktur. CD4 ve CD8 reseptörlerine sahip olgun T hücreleri antijenik bir uyarana karşılaştıkları zaman; Yardımcı T hücrelerine (T-Helper hücreleri), Sitotoksik T hücrelerine (Öldürücü T hücreleri) ve Baskılayıcı T hücrelerine (Supressör T hücreleri) dönüşürler (Başaran, 2010).



Şekil 1. T hücre farklılaşması (Songu ve Katılmış, 2012).

İmmünoterapi alanındaki en umut verici yöntemlerden biri, hedef antijeni spesifik olarak tanıyabilen, hedef kanser hücreleri ortadan kaldıran ve genetik olarak modifiye edilmiş T hücresi ekspresyonu yapan kimerik (farklı kökenleri olan hücrelerin aynı organizmada bulunması durumu) antijen reseptörü (CAR) dır (Mirzaei ve ark., 2018; Si ve ark., 2018; Titov ve

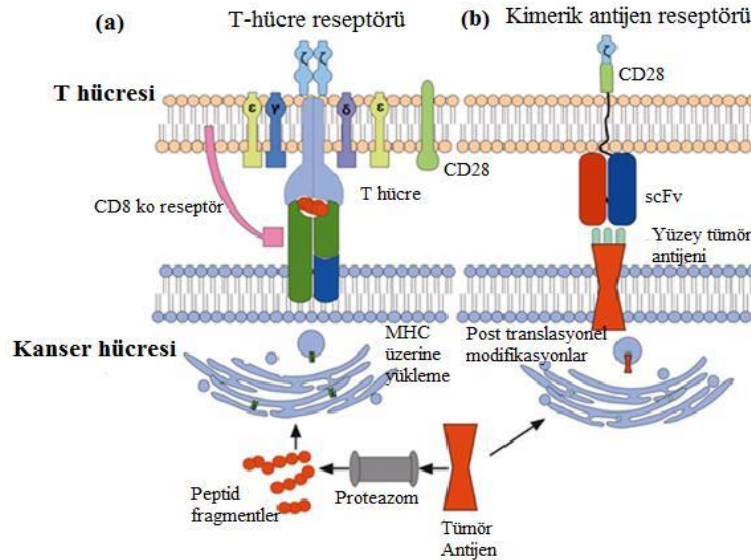
ark., 2018). Kimerik antijen reseptörleri tümör hücrelerine karşı sitotoksik tepkileri yeniden yönlendirmek için normal T hücrelerine genetik olarak tasarlanmış sentetik reseptörlerdir (Pawar ve ark., 2018). Bu terapi hastadan türetilmiş T hücrelerinin *ex vivo* (laboratuvar koşullarında çoğaltma) modifikasyonunu ve sayının

artmasına, ardından bunların hastaya tekrar verilmesine dayanmaktadır (Titov ve ark., 2018).

Kimerik Antijen Reseptörü-T Hücre (CAR-T) ve Yapısı

Kimerik antijen reseptörleri (CAR), antijen özgüllüğünü değiştiren, T hücrelerini aktive eden ve T-hücresi işlevini üretim bileşenleriyle daha da hızlandıran yapay füzyon proteinleridir (Bao ve ark., 2019). CAR “kimerik” olarak adlandırılan antijen bağlanma yerinde bir B hücre reseptörü (BCR) ve tek zincirli bir molekül içinde aktive edici T hücre reseptörü (TCR) bulundurmaktadır (Gauthier ve Yakoub-Agha, 2017; Ghobadi, 2018). Antijen; T hücrelerini tanımasına rağmen; CAR ile modifiye edilmiş T hücreleri, antikoru yüzey antijenleri ile etkileşime girmektedir. Böylece CAR’lar T

hücrelerini herhangi bir yüzey ile ifade edilen antijene yönlendirmektedir (Rossig, 2018). CAR; T hücreleri ile genetik olarak işlenmiş lenfositlerdir (Rupp ve ark., 2017). Kimerik antijen reseptörü T hücre (CAR-T); majör doku uyumu kompleksi (MHC) moleküllerinden bağımsız olarak spesifik kanser hücrelerini tanıyan ve ortadan kaldıran bir efektör T hücresidir (Şekil 2) (Chen ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2018; Zheng ve ark., 2018). CAR-T, tümör antijenine özgü kimerik reseptörü eksprese etmek üzere transdüksiyona (genetik bilgi aktarımı) tabi tutulan T-hücreleri kullanan bir tür hücresel tedavidir (Gauthier ve Yakoub-Agha, 2017; Ghobadi, 2018). CAR-T’nin amacı; T hücrelerini hastalardan almak, onları kanser öldürücü CAR-T hücrelerine dönüştürmek, sonra hastalara geri vermektir (Grupp, 2018).



Şekil 2. T hücre reseptörleri ile kimerik antijen reseptörlerinin karşılaştırılması (Baybutt ve ark., 2019).

CAR’lar üç kısımdan oluşmaktadır:

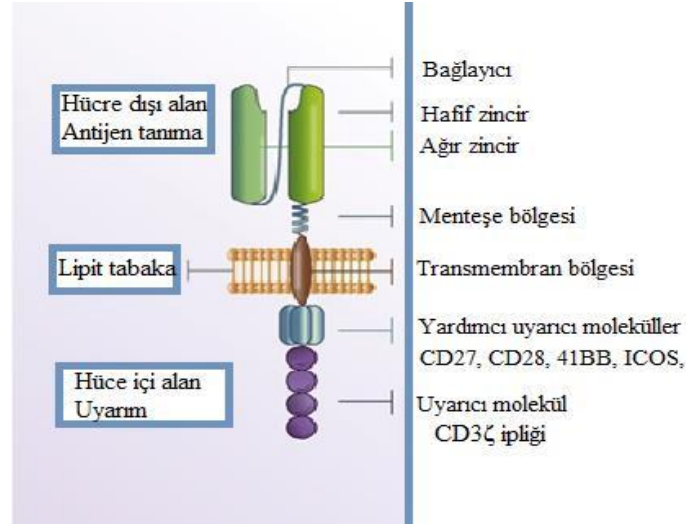
(1) Hücre dışı kısım; Antijen tanıma alanını içermektedir. Hücre dışı antijen bağlanma ipliği, genellikle reaktif monoklonal antikordan türetilmiş tek zincir değişken fragmanı (scFv) dır. ScFv antikoru ağır (VH) ve hafif (VL) zincirlerinin değişken bölgelerini içermektedir. Ekstrasellüler scFv ipliği tümörle ilişkili antijeni tanımlamaktadır.

(2) CAR’ı hücre membranına bağlayan bir transmembran bölgesi; CAR stabilitesini desteklemektedir. Transmembran ipliği hücre dışı sinyalleri içeriye aktararak, hücre içi sinyalleşme ipliği dış uyarıyı T hücre sinyallerine dönüştürmektedir.

(3) Hücre içi alan; Antijen bağlandıktan sonra T-hücresi proliferasyonunu ve sitokin salınım aktivitesini artıran bir CD3 sinyalizasyon alanı ve

uyarıcı alanları içermektedir. Antijen tanıma sırasında T hücrelerini aktive etmek için sinyal iletimini kolaylaştırmaktadır. CAR'ın bu yapısı, T hücrelerinin istenen antijenlerle tümör

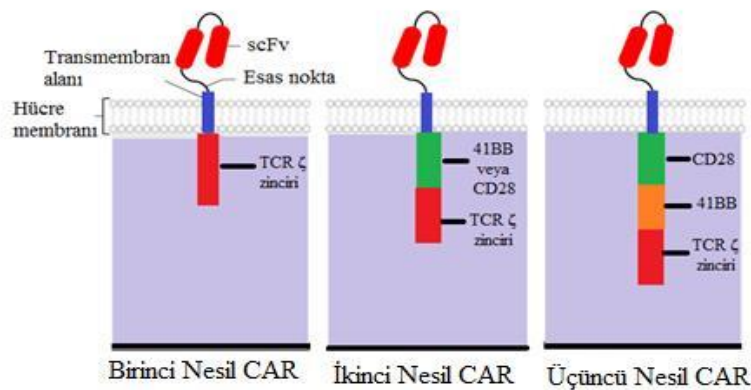
hücrelerine spesifik olarak cevap vermesini sağlamaktadır (Şekil 3) (Boyiadzis ve ark., 2018; Nair ve Neelapu, 2018; Si ve ark., 2018; Siddiqi ve ark., 2018; Tokarew ve ark., 2018).



Şekil 3. Kimerik bir antijen reseptörünün anatomisi (Tariq ve ark., 2018).

Aktive edici hücre içi sinyalleme alanlarının sayısına bağlı olarak CAR'lar, birinci nesil, ikinci nesil, üçüncü nesil olarak farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Birinci nesil CAR'lar tek aktive edici alan olarak CD3 zinciri bulundurmaktadır. İkinci nesil CAR'lar CD3 zinciri ile genellikle CD28 veya 4-1BB iki aktive

edici alana sahip iken; üçüncü nesil CAR'lar ise CD3 zinciri ile CD28 ve 4-1BB üç aktive edici alan taşımaktadır (Şekil 4). En yaygın kullanılan sinyalleşme alanları CD3, CD28, 4-1BB, OX40 ve ICOS'dur (Ghobadi, 2018; Ramachandran ve ark., 2017).



Şekil 4. CAR tasarımlarının gelişimi (Ghobadi, 2018).

Böylece geliştirilmiş CAR'lar T hücrelerinin aktifleşme, çoğalma ve hayatta kalma etkinliğini artırmaktadır. Bu tasarımlar şu anda ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanmış CAR-T hücrelerini desteklemektedir (Bollino ve Webb, 2017; Siddiqi ve ark., 2018;

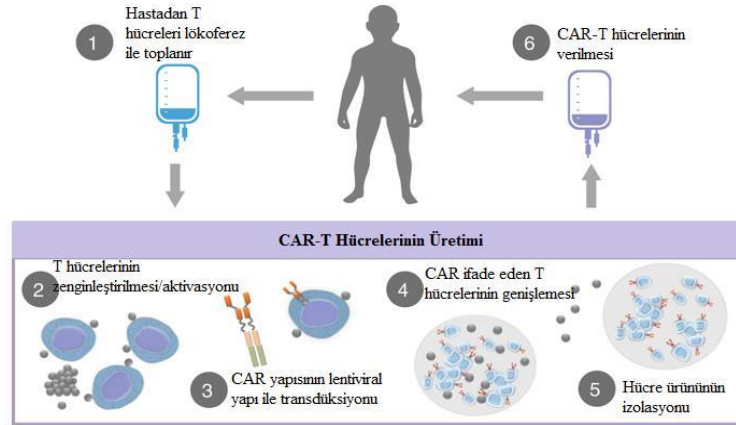
Tokarew ve ark., 2018). Klinik çalışmalarda kullanılan hemen hemen tüm CAR-T hücreleri, CD3 zinciri ile CD28 veya 4-1BB (CD137) aktive edici etki alanları ile ikinci nesildir. Çünkü birinci nesil CAR'lar ile karşılaştırıldığında büyük iyileşme göstermektedirler. Genel olarak CD28

CAR-T hücreleri daha hızlı genişlemekte, ancak 4-1BB CAR-T hücreleri ile karşılaştırıldığında daha az kalıcılık sağlamaktadır. Bunların her ikisi de yakın zamanda bildirilen klinik çalışmalarda çok etkili bulunmuştur (Chen ve ark., 2018; Ghobadi, 2018; Nair ve Neelapu, 2018).

CAR-T Hücre Üretimi

2017 yılında, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), Tisagenlecleucel (Kymriah) ve Axicabtagene ciloleucel (Yescarta) olarak bilinen sentetik tasarlanmış reseptörleri kullanan kimerik antijen reseptörleri adındaki, ilk iki yeni hücrel immünoterapiyi onaylamıştır (Baybutt ve ark., 2019). İlk onay, pediatrik akut lenfoblastik lösemi’de (ALL) Kymriah’ın; ikincisi ise erişkin Hodgkin olmayan lenfomada Yescarta’nındır (Brudno ve Kochenderfer, 2019; Grupp, 2018). Böylece, CAR-T hücre tedavisi prelinik çalışmalardan klinik çalışmalara ilerlemiştir ve geleneksel hücrelerin kültüründen otomatik hücre fabrikalarında hazırlanan “-ilaç”-

a dönüşmektedir (Xu ve ark., 2018). Kymriah; kalıcılık ve etkinlik açısından önemli etkileri olan bir 4-1BB uyarıcı alan olan ikinci nesil bir CAR’ı kullanmaktadır. Yescarta ise; Kymriah’a benzer şekilde, tek zincirli değişken CD19 bağlanma ipliği kullanır, ancak Kymriah’dan farklı olarak bir CD28 uyarıcı sinyalleşme alanı içermektedir (Perica ve ark., 2018). CAR-T hücrelerinin üretimi, GMP (İyi Üretim Uygulamaları) ile uyumlu olarak mevcut akademik organizasyonlardan ve altyapılardan yararlanmıştır (Calmels ve ark., 2018; Tariq ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2018). FDA, CAR-T hücrelerini ‘araştırma amaçlı yeni ilaç’ onayı altında ve hücrelerin mevcut GMP’ye göre üretilmelerini zorunlu kılmıştır. GMP düzenlemeleri, hücrelerin güvenli ve potansiyel olarak etkili bir ürünle sonuçlanan, kontrollü, denetlenebilir ve tekrarlanabilir koşullar altında hazırlanacağı bir sistem sağlamaktadır (Gee, 2018).



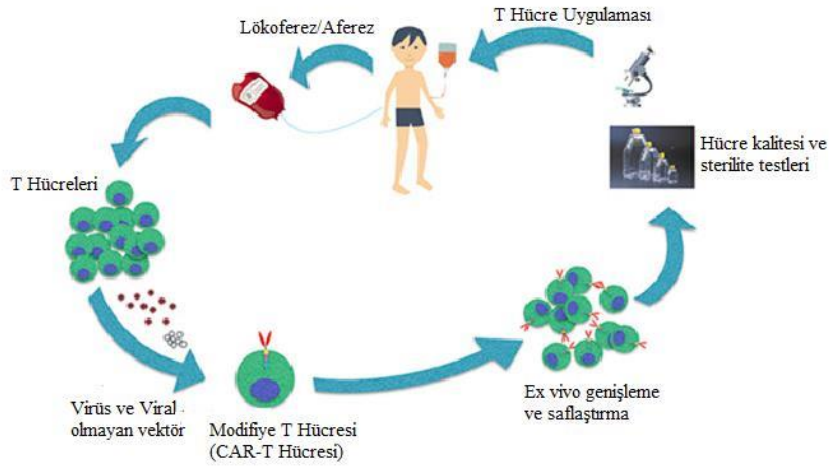
Şekil 5. CAR-T hücre üretim süreci (Hucks ve Rheingold, 2019).

Üretim genellikle lökoferez (kan hücrelerinin damar yoluyla toplanması) yoluyla bir hastanın periferik kan mononükleer hücrelerini (PBMK) elde etmekle başlamaktadır. Toplanan PBMK’ler daha sonra GMP standartlarına sahip bir laboratuvara aktarılır ve periferik kan mononükleer hücrelerinden T-hücresi izolasyonu yapılır. İzole T hücrelerinin genetik modifikasyonu yapılır. Ayrılan T

hücreleri daha sonra bir genom DNA’sının yapay olarak yerleştirildiği bir CAR viral (retroviral veya lentiviral) veya nonviral vektör ile transfekte edilmektedir. Böylece bu yeniden tasarlanan T hücrelerine “kimerik antijen reseptörü (CAR) T Hücreleri” denilmektedir. Modifiye edilen T hücrelerinin bundan sonraki adımlarından biri; T-hücresinin *ex vivo* (laboratuvar koşullarında çoğaltma) olarak çoğaltılmasıdır. Yeterli

“çoğalma” elde edildiğinde, bu CAR-T hücreleri donmakta ve ardından hastanın tedavi edildiği merkeze geri gönderilmektedir. Son olarak, hücre kalitesini ve sterilitesini test etmek gereklidir. Bu da 2–4 hafta sürmektedir. Bu iki hafta boyunca hasta bir veya daha fazla kemoterapi ajanı almaktadır. CAR-T hücreleri oda sıcaklığına

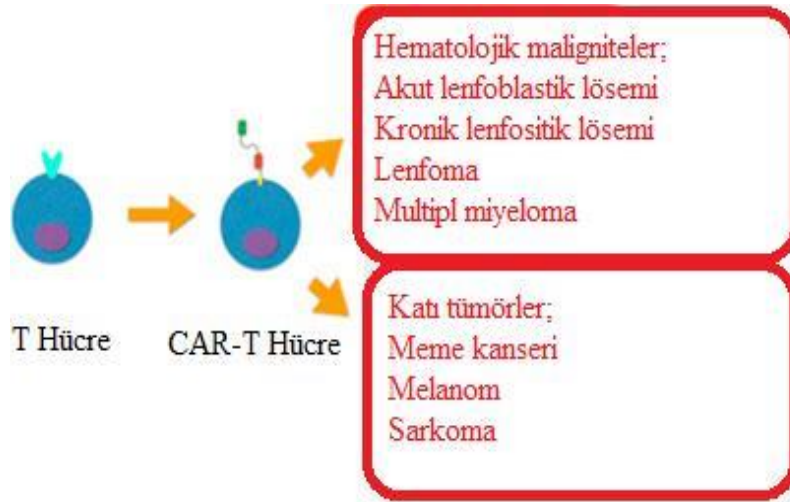
getirildikten sonra hastaya verilmektedir. Bir kez kan dolaşımına geri döndüğünde, CAR-T hücreleri sayı olarak çoğalmaktadır (Şekil 5 ve Şekil 6) (Calmels ve ark., 2018; Chen ve ark., 2018; Ghobadi, 2018; Tariq ve ark., 2018; Wang ve Rivière, 2016; Zhao ve ark., 2018).



Şekil 6. CAR-T hücre üretiminin prosedürünün akış şeması (Zhao ve ark., 2018).

Hematolojik ve Hematolojik Olmayan Kanseler İçin CAR-T Hücre Tedavisi CAR-T tedavisi, hematolojik ve hematolojik olmayan kanserler için umut verici yeni bir tedavi olarak ortaya çıkan potansiyel immünoterapilerden biridir (Han ve ark., 2018; Neelapu ve ark., 2018). CD19; özellikle hematolojik kanserler için umut verici bir hedef olarak takip edilmektedir. CD19, B hücrelerinde yüksek oranda ifade olması ve diğer dokularda ifade edilmemesi nedeniyle ideal bir hedeftir. Benzer şekilde CD20 ve BCMA (B hücresi olgunlaşma antijeni), hematolojik kanserler için onaylanmış CAR-T hücre tedavisi hedefleri olarak ortaya çıkabilen iki diğer hedeftir (Arabi ve ark., 2018; Labanieh ve ark., 2018). CAR-T hücrelerinin büyük bir kısmı genellikle CD19’u hedefleyen çalışmalarda

kullanılmaktadır (Arabi ve ark., 2018). CAR-T hücrelerinin klinik denemeleri, akut lenfoblastik lösemi (ALL) dahil olmak üzere kronik lenfositik lösemi (CLL), multipl miyelom (MM) gibi hematolojik kanserlerde net etkinlik göstermiştir (Şekil 7) (Brudno ve Kochenderfer, 2019; Zhao ve ark., 2018). CAR-T hücre tedavisi, lösemilerin ve lenfomaların tedavisinde önemli ilerlemeler sağlamış iken; hematolojik olmayan kanserlerin tedavisinde henüz etkili bir aşamada değildir. Bu immünoterapiler için temel zorluklar vardır (Long ve ark., 2018). Hematolojik olmayan kanserlerin CAR-T hücre immünoterapisi için başlıca zorluğu, tek tek tümör hedef antijenlerinin tanımlanması ve ayrıca CAR-T hücresi enjeksiyonun tümör alanında gelişmesidir (Schmidts ve Maus, 2018).



Şekil 7. CAR-T kullanım alanları (Zhao ve ark., 2018).

CAR-T Tedavisi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bao ve ark., (2019); tekrarlayan veya dirençli büyük B hücreli lenfoma (DLBCL) hastasında IM19 CAR-T hücrelerinin etkinliğini ve güvenliğini araştırmışlardır. Hastaların kanlarındaki CAR-pozitif T hücrelerinin sayısının infüzyondan 14 gün sonra zirveye çıktığını ve infüzyondan 150 gün sonra bile bazı hastalarda yüksek bir seviyede kaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmanın sonuçlarının, IM19 CAR-T hücrelerinin, tekrarlayan veya dirençli büyük B hücreli lenfoma hastasında meydana gelen yan etkileri tedavi etmek için etkili bir terapötik ajan olduğunu belirtmişlerdir. Gomes-silva ve ark., (2019); Akut Miyeloid Löseminin (AML) tedavisinde CD7 CAR-T hücrelerinin etkinliğini araştırmışlardır. CD7 CAR-T hücrelerinin sitotoksik aktivitesinin lösemik koloni oluşturan hücrelere göre uzadığını belirtmişlerdir. Kontrol T hücrelerini alan farelerde sistemik lösemi geliştiğini, buna karşılık, CD7 CAR-T hücre enjeksiyonunun lösemi ilerlemesini tersine çevirdiğini tespit etmişlerdir. Enblad ve ark., (2018); lenfoma veya lösemili hastalarda CD19'u hedef alan üçüncü nesil CAR-T hücrelerini kullanan ilk klinik faz çalışmasının güvenlik ve etkinliği değerlendirmişlerdir. 15 B hücreli lenfoma veya lösemili hastayı CAR-T hücreleri ile tedavi etmişlerdir. Hem CD28 hem de 4-1BB yoluyla uyarılan T hücrelerinin, hücre içi sinyallerinin

daha fazla aktivasyonuna ve daha güçlü anti-tümör aktivitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Chen ve ark., (2018); karaciğer kanserinin immün özelliklerini, CAR-T tedavisinin uygulanması sırasında karşılaşılan engelleri ve karaciğer kanserli hastalarda CAR-T tedavisinin kullanımında klinik öncesi ve klinik ilerlemeyi araştırmışlardır. Karaciğer kanserlerinde CAR-T'nin başarılı bir şekilde uygulanması için birçok engelin üstesinden gelinmesi gerektiğini ve bu nedenle, karaciğerin spesifik immünobiyolojisine dayanarak, karaciğer miyeloid kökenli baskılayıcı hücreleri hedefleyen ajanlar dahil olmak üzere bazı spesifik stratejilerin daha fazla araştırılması gerektiğini belirtmişlerdir. Zhang ve ark., (2019); tip-1 diyabet üzerinde bir mAb287 kimerik antijen reseptörü (287-CAR)'nün etkisini araştırmışlardır. MAb287 uygulanmasının önceden diyabet olan NOD farelerinin gözle görülür şekilde şiddetini azalttığını belirtmişlerdir. Ghorashian ve ark., (2019); yaptıkları bir çalışmada (CARPALL, NCT02443831) 14 akut lenfoblastik lösemili hastayı CAT-CAR T hücreleri ile tedavi ettiklerini belirtmiş, 14 hastanın 11'inde CAR T hücre sayısının antitümör aktivitesinin arttığını belirtmişlerdir. Shaw ve ark., (2017); baş ve boyun skuamöz hücreli karsinom (HNSCC) hastalarında CAR-T hücreleri tedavisinin anti-tümör etkinliğini araştırmışlardır. Araştırmacılar, CAR-T hücreleri tarafından tanınması ve

öldürülmesi için HNSCC hücrelerini T hücreleriyle birlikte kültürleyerek; CD28 sinyalleme alanlarına sahip ikinci nesil HER2'ye özgü CAR eksprese etmişlerdir. HNSCC hücrelerinin HER2.CAR-T hücrelerini tanıma ve öldürme için yeterli HER2 ekspresyonuna işaret ederek, doza bağlı bir öldürme etkisine sahip olduğunu ve HER2.CAR-T hücrelerinin anti-tümör aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

CAR-T Hücre Tedavisinin Yan Etkileri

CAR-T hücre tedavisi klinik çalışmalarında pozitif sonuçlar elde edilirken, ciddi toksisiteler mümkündür ve yaşamı tehdit edici olabilmektedir (Brudno ve Kochenderfer, 2019). Tüm tedavilerde olduğu gibi, CAR-T hücrelerinin toksisitesi, hedef veya hedef dışı olarak sınıflandırılabilir (Ataca ve Arslan, 2015). CAR-T hücre tedavisinden sonra gözlenebilecek iki önemli akut toksisite bulunmaktadır: Sitokin salınım sendromu (CRS) ve CAR-T hücre ilişkili Ensefalopati Sendromu (CRES) olarak da adlandırılan nörotoksisite (Nair ve Neelapu, 2018).

Sitokin salınım sendromu (CRS): CAR-T hücresi tedavisinde en sık görülen yan etkilerden biridir. CAR-T hücrelerinin immün aktivasyonu ve proliferasyonu ile yüksek seviyelerde inflamatuvar sitokinlerin salınmasına neden olmaktadır (Rossig, 2018; Tariq ve ark., 2018; Titov ve ark., 2018). Tipik olarak yüksek ateş, halsizlik, yorgunluk, bulantı, anoreksi (iştahsızlık) ve miyalji (kas romatizması) gibi genel semptomlar ile kendini göstermektedir. Ancak, kalp fonksiyon bozukluğu, solunum, karaciğer, böbrek ve sinir sistemleri de dahil olmak üzere vücudun herhangi bir organ sistemini etkileyebilmektedir. CRS toksisitesinin başlangıcı, genellikle CAR-T hücresi tedavisinden sonraki ilk hafta içinde meydana gelmektedir. CRS, anti-CD19-CD3-CD28 CAR'lar ile tedavi edilen hastalarda, anti-CD19-CD3-4-1BB CAR'lar ile tedavi edilenlere göre daha erken olma eğilimindedir (Neelapu ve ark., 2018; Tariq ve ark., 2018).

Ensefalopati sendromu (CRES): CAR-T ile ilişkili Ensefalopati Sendromu (CRES) olarak da bilinen nörotoksitenin, CAR-T deneylerinde çok yaygın olduğu bildirilmektedir (Titov ve ark., 2018). Genel olarak, baş ağrısı, dil bozukluğu ve bozulmuş el yazısı ile kendini gösterir. Diğer belirtiler arasında karışıklık, yönelim bozukluğu, uyuklama ve titreme yer alır. CRES genellikle 2-4 gün sürer, ancak birkaç saat ila hafta arasında değişebilir. Genel olarak, CRS ile eş zamanlı olarak ortaya çıkar. Ancak; daha kısa süreli ve daha düşük derecedir (Neelapu ve ark., 2018).

SONUÇ

CAR-T hücreleri, birçok hastalığa potansiyel tedavi sağlayan yeni bir terapötik sınıftır. Bugüne kadar CAR-T hücreleri tarafından tedavi edilen başarılı sonuçlar lenfositik lösemi ve lenfoma hastalarından elde edilmiştir. Tedavi ilerledikçe hematolojik olmayan kanserlerde de başarılı sonuçlar elde edilmeye başlanacaktır. CAR'ların tasarımı yıllar içinde büyük ölçüde gelişmiştir. Etkinliği ve güvenliği daha da arttırmak için yeni özellikler dahil edilmelidir. CAR-T hücreleri için tümör hedefler genişletilmiş ve CD19 hedeflerin büyük bir aralığına dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak gerekmektedir. CD20, CD22, CD30, CD33, CD138, CD171, EFGRvIII, Her2 gibi hedefler genişletilmelidir. Diğer hastalık türlerinde de faydalı olması için, hematolojik olmayan kanserlerde tümöre özgü hedefler tanımlanmalıdır (Ataca ve Arslan, 2015; Wang ve Rivière, 2016). Kişiyeye özgü T hücreleri elde etme ihtiyacını azaltabilecek yeni T hücreleri kaynakları da araştırılmalıdır. Biyoteknoloji ile ilaç şirketlerinin yoğun ilgisiyle bu gelişim kesinlikle hızlanacaktır (Wang ve Riviere, 2016). Ayrıca; gelecekte biyoloji ve tıp alanındaki gelişmeler CAR-T hücre tedavisinin çeşitli hastalıklar için güvenilirliğini ve etkinliğini artıracak ve birçok farklı kanser için de iyileştirici bir yöntem olacaktır.

KAYNAKLAR

- Arabi F, Torabi-Rahvar M, Shariati A, Ahmadbeigi N, Naderi M, 2018. Antigenic Targets of CAR T Cell Therapy. A Retrospective View on Clinical Trials, *Experimental Cell Research*, 369: 1–10.
- Ataca P, Arslan Ö, 2015. Chimeric Antigen Receptor T Cell Therapy in Hematology. *Turk J Hematol*, 32: 285-294.
- Bao F, Wan W, He T, Qi F, Liu G, Hu K, Lu X, Yang P, Dong F, Wang J, Jing H, 2019. Autologous CD19-Directed Chimeric Antigen Receptor-T Cell is An Effective and Safe Treatment to Refractory or Relapsed Diffuse Large B-Cell Lymphoma. *Cancer Gene Therapy*, 1-8.
- Başaran A, 2010. Tıbbi Biyoloji. Feryal Matbaacılık, Ankara-Türkiye.
- Baybutt TR, Flickinger JC, Caparosa EM, Snook AE, 2019. Advances in Chimeric Antigen Receptor T-Cell Therapies for Solid Tumors. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 105(1): 71-78.
- Bollino D, Webb TJ, 2017. Chimeric Antigen Receptor–Engineered Natural Killer and Natural Killer T Cells for Cancer Immunotherapy. *Translational Research*, 187: 32–43.
- Boyiadzis MM, Dhodapkar MV, Brentjens RJ, Kochenderfer JN, Neelapu SS, Maus MV, Porter DL, Maloney DG, Grupp SA, Mackall CL, June CH, Bishop MR, 2018. Chimeric Antigen Receptor (CAR) T Therapies for the Treatment of Hematologic Malignancies: Clinical Perspective and Significance. *Journal for Immuno Therapy of Cancer*, 6(137): 1-12.
- Brudno JN, Kochenderfer JN, 2019. Recent Advances in CAR T-Cell Toxicity: Mechanisms, Manifestations and Management. *Blood Reviews*, 34: 45-55.
- Calmels B, Mfarrej B, Chabannon C, 2018. From Clinical Proof-of-Concept to Commercialization of CAR T Cells. *Drug Discovery Today*, 23(4): 758-762.
- Chen Y, E CY, Gong ZW, Liu S, Wang ZX, Yang YS, Zhang XW, 2018. Chimeric Antigen Receptor-Engineered T-Cell Therapy for Liver Cancer. *Hepatobiliary & Pancreatic Diseases International*, 17: 301–309.
- Enblad G, Karlsson H, Gammelgard G, Wenthe J, Lövgren T, Amini RM, Wikstrom KI, Essand M, Savoldo B, Hallböök H, Höglund M, Dotti G, Brenner MK, Hagberg H, Loskog A, 2018. A Phase I/IIa Trial Using CD19-Targeted Third-Generation CAR T Cells for Lymphoma and Leukemia. *Clinical Cancer Research*, 24: 6185-6194.
- Gauthier J, Yakoub-Agha I, 2017. Chimeric Antigen-Receptor T-Cell Therapy for Hematological Malignancies and Solid Tumors: Clinical Data to Date, Current Limitations and Perspectives. *Current Research in Translational Medicine*, 65: 93–102.
- Gee AP, 2018. GMP CAR-T Cell Production. *Best Practice & Research Clinical Haematology*, 31: 126-134.
- Ghobadi A, 2018. Chimeric Antigen Receptor T Cell Therapy for Non-Hodgkin Lymphoma. *Current Research in Translational Medicine*, 66: 43–49.
- Gomes-Silva D, Atilla E, Atilla PA, Mo F, Tashiro H, Srinivasan M, Lulla P, Rouce RH, Cabral JMS, Ramos CA, Brenner MK, Mamonkin M, 2019. CD7 CAR T Cells for the Therapy of Acute Myeloid Leukemia. *Molecular Therapy*, 27(1): 272-280.
- Ghorashian S, Kramer AM, Onuoha S, Wright G, Bartram J, Richardson R, Albon SJ, Casanovas-Company J, Castro F, Popova B, Villanueva K, Yeung J, Vetharoy W, Guvenel A, Wawrzyniecka PA, Mekkaoui L, Cheung GW, Pinner D, Chu J, Lucchini G, Silva J, Ciocarlie O, Lazareva A, Inglott S, Gilmour KC, Ahsan G, Ferrari M, Manzoor S, Champion K, Brooks T, Lopes A, Hackshaw A, Farzaneh F, Chiesa R, Rao K, Bonney D, Samarasinghe S, Goulden N, Vora A, Veys P, Hough R, Wynn R, Pule MA, Amrolia P, 2019. Enhanced CAR T cell expansion and prolonged persistence in pediatric patients with ALL treated with a low-affinity CD19 CAR. *Nature Medicine*, 25(9):1408-1414.
- Grupp S, 2018. Beginning the CAR T Cell Therapy Revolution in the US and EU. *Current Research in Translational Medicine*, 66(2): 62-64.
- Han X, Wang Y, Han WD, 2018. Chimeric Antigen Receptor Modified T-Cells for Cancer Treatment. *Chronic Diseases and Translational Medicine*, xx: 1-19.

- Hucks G, Rheingold SR, 2019. The Journey to CAR T Cell Therapy: The Pediatric and Young Adult Experience with Relapsed or Refractory B-ALL. *Blood Cancer Journal*, 9(10): 1-9.
- Kiesgen S, Chicaybam L, Chintala NK, Adusumilli PS, 2018. Chimeric Antigen Receptor (CAR) T-Cell Therapy for Thoracic Malignancies. *Journal of Thoracic Oncology*, 13(1): 16-26.
- Labanieh L, Majzner LG, Mackall CL, 2018. Programming CAR-T Cells to Kill Cancer. *Nature Biomedical Engineering*, 2: 377-391.
- Long KB, Young RM, Boesteanu AC, Davis MM, Melenhorst JJ, Lacey SF, Garamo DA, Levine BL, Fraietta JA, 2018. CAR T Cell Therapy of Non-Hematopoietic Malignancies: Detours on the Road to Clinical Success. *Frontiers in Immunology*, 9(2740): 1-13.
- Mirzaei HR, Pourghadamyari H, Rahmati M, Mohammadi A, Nahand JS, Rezaei A, Mirzaei H, Hadjati J, 2018. Gene-Knocked Out Chimeric Antigen Receptor (CAR) T Cells: Tuning up for the Next Generation Cancer Immunotherapy. *Cancer Letters*, 423: 95-104.
- Mollanoori H, Shahraki H, Rahmati Y, Teimourian S, 2018. CRISPR/Cas9 and CAR-T Cell, Collaboration of Two Revolutionary Technologies in Cancer Immunotherapy, An Instruction for Successful Cancer Treatment. *Human Immunology*, 79: 876-882.
- Nair R, Neelapu SS, 2018. The Promise of CAR T-Cell Therapy in Aggressive B-Cell Lymphoma. *Best Practice & Research Clinical Haematology*, 31: 293-298.
- Neelapu SS, Tummala S, Kebriaei P, Wierda W, Gutierrez C, Locke FL, Komanduri KV, Lin Y, Jain N, Daver N, Westin J, Gulbis AM, Lohin ME, Groot JF, Adkins S, Davis SE, Rezvani K, Hwu P, Shpall EJ, 2018. Chimeric Antigen Receptor T-Cell Therapy - Assessment and Management of Toxicities. *Nature Reviews Clinical Oncology*, 15: 47-62.
- Pawar D, Molinaro J, Knight J, Heinrich T, 2018. Toxicities of CAR T-Cell Therapy and the Role of the Consultation-Liaison Psychiatrist. *Psychosomatics*, 1-5.
- Perica K, Curran KJ, Brentjens RJ, Giralt SA, 2018. Building A CAR Garage: Preparing for the Delivery of Commercial CAR T Cell Products At Memorial Sloan Kettering Cancer Center. *Biology of Blood and Marrow Transplantation*, 24(6): 1135-1141.
- Ramachandran M, Dimberg A, Essand M, 2017. The Cancer-Immunity Cycle As Rational Design for Synthetic Cancer Drugs: Novel DC Vaccines and CAR T-Cells. *Seminars in Cancer Biology*, 45: 23-35.
- Rossig C, 2018. CAR T Cell Immunotherapy in Hematology and Beyond. *Clinical Immunology*, 186: 54-58.
- Rupp LJ, Schumann K, Roybal KT, Gate RE, Ye CJ, Lim WA, Marson A, 2017. CRISPR/Cas9-Mediated PD-1 Disruption Enhances Anti-Tumor Efficacy of Human Chimeric Antigen Receptor T Cells. *Scientific Reports*, 7(737): 1-10.
- Schmidts A, Maus MV, 2018. Making CAR T Cells a Solid Option for Solid Tumors. *Frontiers in Immunology*, 9(2593): 1-10.
- Shaw AR, Porter CE, Watanabe N, Tanoue K, Sikora A, Gottschalk S, Brenner MK, Suzuki M, 2017. Adenovirotherapy Delivering Cytokine and Checkpoint Inhibitor Augments CAR T Cells against Metastatic Head and Neck Cancer. *Molecular Therapy*, 25(11): 2440-2451.
- Si W, Li C, Wei P, 2018. Synthetic Immunology: T-Cell Engineering and Adoptive Immunotherapy. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 3: 179-185.
- Si W, Li C, Wei P, 2018. Synthetic Immunology: T-Cell Engineering and Adoptive Immunotherapy. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 3: 179-185.
- Siddiqi HF, Staser KW, Nambudiri VE, 2018. Research Techniques Made Simple: CAR T-Cell Therapy. *Journal of Investigative Dermatology*, 138: 2501-2504.
- Songu M, Katılmış H, 2012. Enfeksiyondan Korunma ve İmmün Sistem. *Jornal of Medical Updates*, 2(1): 31-42.

- Tariq SM, Haider SA, Hasan M, Tahir A, Khan M, Rehan A, Kamal A, 2018. Chimeric Antigen Receptor T-Cell Therapy: A Beacon of Hope in the Fight Against Cancer. *Cureus*, 10(10): 1-11.
- Titov A, Petukhov A, Staliarova A, Motorin D, Bulatov E, Shuvalov O, Soond SM, Piacentini M, Melino G, Zaritskey A, Barlev NA, 2018. The Biological Basis and Clinical Symptoms of CAR-T Therapy-Associated Toxicities. *Cell Death and Disease*, 9(897): 1-15.
- Tokarew N, Ogonek J, Endres S, Bergwelt-Baildon MV, Kobold S, 2018. Teaching An Old Dog New Tricks: Next-Generation CAR T Cells. *British Journal of Cancer*, 1-12.
- Wang X, Rivière I, 2016. Clinical Manufacturing of CAR T Cells: Foundation of A Promising Therapy. *Molecular Therapy Oncolytics*, 3: 1-7.
- Xu H, Cao W, Huang L, Xiao M, Cao Y, Zhao L, Wang N, Zhou J, 2018. Effects of Cryopreservation on Chimeric Antigen Receptor T Cell Functions. *Cryobiology*, 83: 40-47.
- Zhang L, Sosinowski T, Cox AR, Cepeda JR, Sekhar NS, Hartig SM, Miao D, Yu L, Pietropaolo M, Davidson HW, 2019. Chimeric antigen receptor (CAR) T Cells Targeting A Pathogenic MHC Class II: Peptide Complex Modulate the Progression of Autoimmune Diabetes. *Journal of Autoimmunity*, 96: 50-58.
- Zhao Z, Chen Y, Francisco NM, Zhang Y, Wu M, 2018. The Application of CAR-T Cell Therapy in Hematological Malignancies: Advantages and Challenges. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 8(4): 539-551.
- Zheng Y, Gao N, Fu YL, Zhang BY, Li XL, Gupta P, Wong AJ, Li TF, Han SY, 2018. Generation of Regulable EGFRvIII Targeted Chimeric Antigen Receptor T Cells for Adoptive Cell Therapy of Glioblastoma. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 507: 59-66.

Evaluation of the Students' Perception about Landscape Sustainability at Istanbul Technical University

Sahar POUYA¹

ABSTRACT: Using a large amount of land, energy, and material, universities have a major effect on sustainability in particular environmental sustainability. Over the last decade, a large number of green projects have been performed in the campus of leading universities. The matter is that sustainability of the campuses cannot be achieved without considering the student's dimension including their perception, preferences, evaluation, and participation. The aim of this work is to analyze the relationship between the students' perception and the efficiency of sustainability programs especially sustainable landscaping on the university campuses. This work surveys the ITU's students' attitudes and perspectives about what has been operated as the sustainable landscape on the green open lands and also their preferences of the campus landscape considering what they know about sustainability concept. To perform the research, 100 students of ITU were asked to complete a questionnaire including various parts covering the subject. This research strongly suggests that universities should provide the students with the practical programs and opportunities for cooperation on the campus so that they can participate in the programs aiming for sustainability improvement.

Keywords: Green Campus; Landscape Sustainability; Students' Perception, Istanbul Technical University, Turkey

¹ Sahar POUYA (**Orcid ID:** 0000-0001-9790-9541), Urban and Regional Planning, Graduate School of Science Engineering and Technology, Istanbul Technical University, 34437/Istanbul, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sahar Pouya, e-mail: pouya@itu.edu.tr

INTRODUCTION

Universities using a large amount of energy, water, and land have had negative impacts on the environment. However, they as the main centers of learning and education can be the ideal places to test out concepts of sustainability (Ferrer-Balas et al., 2008). In addition, universities can be considered a role model of environmental sustainability by leading practices such as resource conservation, biodiversity protection, recycling, waste reduction, water management as well as various educational programs (WCED, 1987).

The universities' campuses have consisted of large open spaces where can be considered as ideal places to locate various green sustainability projects (U.S. Green Building Council, 2017). The open spaces of the campuses can be perceived as an ecosystem with its own microclimate and valuable habitats for native plants and animals that preserve local biodiversity (Razman et al., 2017). There are various examples of the universities campuses leading

sustainability programs and green projects. For instance, trying to preserve its natural areas, the Butler University located in Indiana/ USA introduced native species and removed the invasive species by the cooperation of employees and students (IWF, 2014). The University of California, Santa Barbara (USCB) has also achieved a comprehensive sustainable plan (Byrn et al., 2013). To improve the quality of the open space network, Seattle University's campus has got an attractive green space that replaces formal lawn spaces into the street grid in order to increase the campus's green space (Chan et al., 2009). The University of Victoria provides a social media for communications with an updated website to allow for sustainability information to reach more students (University of Victoria Sustainability Website, 2016). In this way, some universities could manage their natural resources and mitigate their impact on the environment by sustainable landscaping (Chiesura, 2004; SSI, 2009). In table 1, some strategies and factors considered for sustainability of open green lands on the campuses are listed.

Table 1. List of the most common sustainability projects performed in the landscape and open lands of the universities' campuses

Functions	Green initiatives
Saving Energy	Composting, Bicycle Program, Roof garden (Velazquez et al., 2006)
Water Conservation	Irrigation techniques (Patrick et al., 2008), Rain water harvesting, Roof gardens (Velazquez et al., 2006)
Soil Conservation	Native Species Plant Selection, Rain garden
Biodiversity Protection	Conserve Natural Areas, Tree protection, More greenspaces, Using Native Plants, Gardening and farming (IWF, 2014).
Plant Conservation	Regional/indigenous vegetation, Land use and maintenance
Storm Water Management	Porous pavement, Roof gardens, Rain gardens, Green wall, Downspout Disconnection
Environmental Awareness	Recycling Awareness, Composting, Spaces for social interaction and community engagement with natural surroundings (IARU, 2014).
Waste management	Composting, Recycling bin (Byrn et al, 2013).
Integrated pest management	Reducing use of pesticides by community stewardship (manually) (IWF, 2014), organic methods to remove pets (Patrick et al., 2008).

Sustainable development should be able to bring many parties together in dialogue (Adams and McNicholas, 2007), as all groups of students, parents, academicians, local communities, and state governors are essential to the transformation

to sustainability (Chase, 2004; Zou et al., 2015). However, in the most cases where attempts are made to implement some sustainability initiatives on the campuses, the students' involvement has been ignored (Abubakar et al., 2016). While, the

students as the main members using the universities' campuses should be involved in the practical projects of any sustainability programs in order to foster their perceptions toward the subject and increase their environmental knowledge. The students' participation in the green projects of the campus will also encourage them to use the proposed spaces on the campus while understanding the environmental function of those spaces.

To determine the importance of the student's perceptions and their participation in succeeding the sustainability projects, main green campus of Istanbul Technical University (ITU) is chosen as a case study. In the main Campus of ITU, a series of green activities and renovations have been recently performed regarding the sustainability principles. This work makes attempt to evaluate and analyze the student's attitudes and attitudes about the sustainable initiatives established in the open lands of the ITU campus as well as achieving their level of environmental knowledge. On the basis of the students' behaviors and perceptions, it is going to provide some strategies that can help the ITU campus improve the sustainability of its landscape in particular.

MATERIALS AND METHODS

Maslak Campus as the main green campus of Istanbul Technical University has achieved significant green projects in terms of sustainability principles over the last years. Greenery, animal and plants protection, forestry, sustainable waste and water management, lightening, planting of native species are some of those green activities on the ITU campus. It seems that the next step is to analyze the influence of the implemented green projects on the ITU's students both their behaviors and implications. To do so, in this research, a qualitative method was used that consists of two techniques; observational analysis and questionnaire.

In the observational analysis, the initiatives and renovations performed in the Maslak Campus

of ITU were analyzed. Its information has been achieved from both field study and ITU's website. The number of respondents considered for doing questionnaire is 100 students, who were doing their bachelor at ITU. According to the 13,000 number of the postgraduates studying at ITU, a sample size of 100-95 students seemed an adequate size (Confidence level: 95 %). The students who were asked by the questionnaire include 50 students using the inside of the buildings (covered areas) and 50 students using the open areas of the campus. Among them, responses of 95 students were analyzed, in which 37 % were at first class, 23 % at second class, 5 % at third class, and 25 % of them were at their last year of university. Almost 89 % of the students were doing their bachelor degree in one of the engineering fields.

Green Initiatives

Sustainable landscaping as a part of Green Campus Projects has been initiated in Istanbul Technical University (ITU) with the cooperation of Istanbul Regional Directorate of Forestry, Istanbul Metropolitan Municipality, and landscape department academicians of architecture faculty since 2015 (ITU Yesil Kampus, 2017). The main green activities implemented on the main campus of ITU (Maslak) include:

Land Use management: It gives priority to pedestrian and bicycle users and provides convenient circulation for the disabled users through the campus. 6 kilometers of the planned cycle and pedestrian way have been constructed on the Maslak campus (Pouya et al, 2018).

Native Plant Selection: Plant species with little water need were preferred for planting in the campus. The native vegetation and trees found on the campus were listed and classified. Infected and unhealthy trees have been moved to the new areas where they can grow better and replaced with the strong species.

Afforestation: New afforestation began considering the sunlight intensity, soil properties, and appropriate distance of planting to generate

rich biodiversity and healthy plants on the Maslak Campus.

Irrigation System Management: Irrigation system was replaced with new technology which is set up based on the water need of the plants and can reduce the water consumption.

Rain Water Harvesting: rain gardens were implemented in some part of the campus (Figure 1). With the usage of plants that have high water holding capacity, the rainwater is absorbed and conducted into channels and finally discharged into the Golet – a huge pond located in the North of the campus.



Figure 1. The rain garden in front of the Selfish Café in Maslak Campus, ITU

Energy Consumption: A safe, economic and aesthetic lighting approach with using Light Emitting Diode (LED) technology and long- life lighting has been adopted and applied in the campus that could increase place identity as well.

Permeable Concrete: Permeable concrete introduced by the faculty of civil engineering at ITU, was used in the campus. By application of this kind of concrete, there is no mud and water when it rains. So, walkability of the land is kept in different weather situations in the campus.

Water Conservation: A huge pond is known Golet is located on the Maslak Campus which is filled by the rainwater flows (Figure 2). Biofilter method was used for cleaning the rainwater accumulated in the pond. The pond water is transferred to the irrigation systems with minimum energy consumption by taking advantage of the topography when drought is experienced.



Figure 2. Golet Pond located in the north part of the Maslak campus at ITU

Material Selection: The growth of the plants has been supported by using Corten (a corrosion resistant steel) covering the materials used in the campus green lands. The Corten is washed from the material surface in the rainy weather and penetrates into the soil and feeds the plants. This rusted metal can act as fertilizer that has some benefits for the plants and lawn.

Waste Management: For recycling of daily wastes, some definite recycling boxes which separate paper, plastic and glass waste were located in the Maslak Campus.

Car Parking Management: In order to have minimum carbon emissions within the campus, student and guest car parks were moved to central locations and the service vehicles were also directed to a remote area of the campus.

Wildlife Protection: To protect the biological diversity of the Golet, all of the bird community, the fish species, butterflies, and beetles were studied and recorded. Furthermore, dogs and cats all were vaccinated and some cabins were built to meet their eating and drinking needs. Bird nests in suitable sizes and types were also installed on the trees for the sparrows all over the campus.

Questionnaire

The questionnaire technique involves three main parts from general questions to the more specific ones. The first part of the questionnaire is related to the behavioral attitudes of the students which include some questions about the students'

transportation ways, their ways of spending time, and their main activities on the campus. The second part is composed of some questions about the students' perceptions of the sustainability concept and its importance in various environmental items. In the last part, the students were able to express their level of agreement or disagreement for each expression including various aspects of the Maslak open lands such as its green environment, biodiversity, transportation, materials, pavement, facilities, and accessibility.

RESULTS AND DISCUSSION

Students' Behavior and Preference

Walking is the main way of students' movement on the campus. According to the answers of the students, 77 % of the students walk through the campus to reach the various parts of the university. However, 15 % of the students use the bus services of the campus and Just 3 % of the students ride the bicycle on the campus (Figure 3).

Around 57 % of the students responded that they do not have any bicycle. 10 % of them do not feel the need of using a bicycle on the campus, because of not living in the campus dormitory and short distances between departments. Other reasons about not using bicycles are related to land structure and its high slop, intervention by dogs on the way, lack of security, and enough space on bicycle parking lots of the campus.

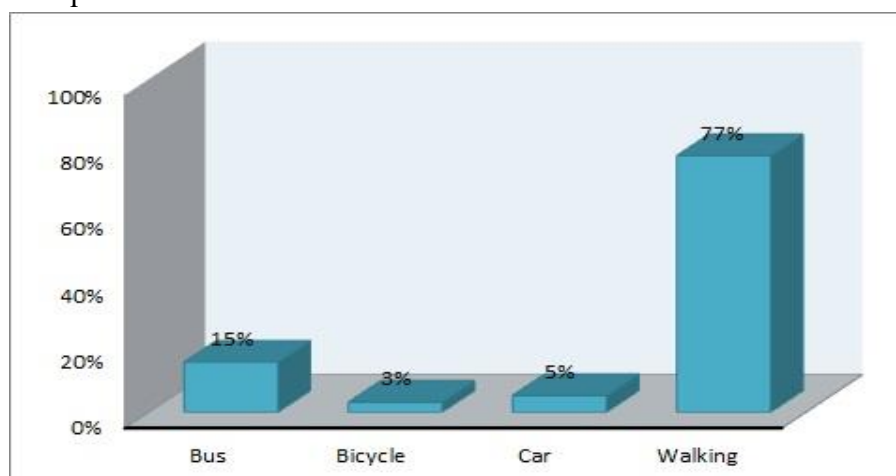


Figure 3. Students' transportation and movement to the various parts on the Maslak Campus of ITU.

Most of the students spend around 2 hours with aim of recreation beyond the time of studying and eating when they are in the university and 17 % of them spend more than 2 hours. It means that more than half of the students do recreation for around 2 hours in a day when they are on the campus.

Choosing among five main activities that the students do on the campus, eating and talking with friends were defined as two main activities in the Maslak Campus. Studying, playing sport, and walking on the campus are the other activities respectively

Based on the students' answers, open green lands of the campus are not used for various activities of the students. Green lands of the campus are mostly used for walking (85%) of the students. Just 13 % of studying and 10 % of sports

are performed and played on the green lands of campus.

Student's Perceptions

Perception of sustainability concept

Based on the students' responses, 60 % of the students know about the sustainability concept in which 37 % of them have gained their information through Internet resources. A small number of the students has caught about the issue through their practical experiences.

Giving priority to the importance of sustainability in four items of the economy, environment, transportation, and construction, around 70 % of the students gave first priority to the environmental sustainability and second place was designated to the transportation sustainability (Figure 4).

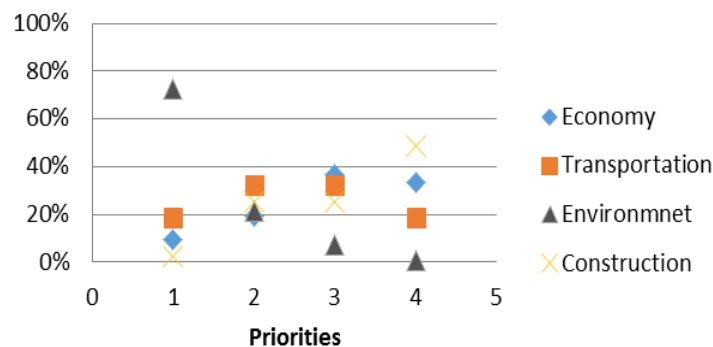


Figure 4. Priority of the students given to the importance of sustainability in various items including economy, environment, transportation, and construction.

Subsequently, the students were asked to give priority to the sustainability of six main elements of the environment including Oxygen, water, soil, plants, energy, and animal. Oxygen

(45 %) and Energy (30 %) were selected as the first priority and Water as the second priority. Soil, plants, and animals are considered for the other priorities respectively (Figure 5).

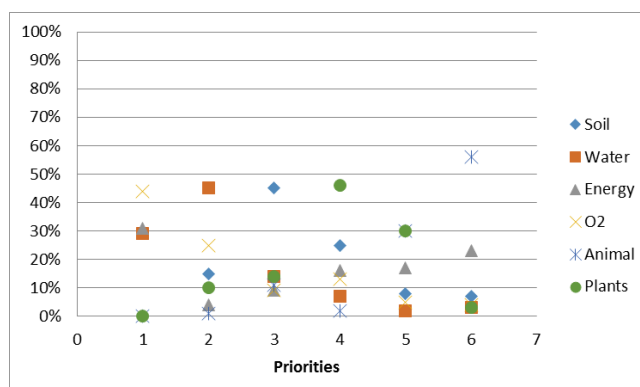


Figure 5. Priority of the students given to the six main elements of the environment based on the students' answers

Perception of Maslak Campus sustainability

According to the answers of the students, 96 % of the students think that green open lands of Maslak campus should be sustainable over time. It means that the students understand the importance of the issue; however, 60 % of the students have no information about any green initiatives performed on the Maslak campus. Only 37 % of the students have noticed and understood about the achievements of sustainability in the green campus of Maslak.

It was determined through the student's answers that most of the students, who noticed about the green initiatives in the Maslak campus, could get informed about it through walking on the campus 20% of the students got informed by ITU website and 10 % of the students have known about the green initiatives by their educational programs (Figure 6). It can be inferred that the ITU's various departments didn't participate in sustainability programs of the university.

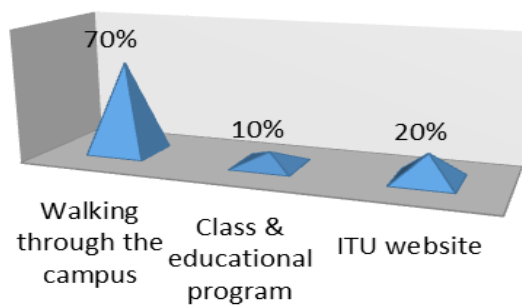


Figure 6. Ways that helps the students know about green initiative in the Maslak Campus

Students' evaluation of sustainable landscaping on the Maslak Campus

More than half of the students think that the greenery covering in the Maslak campus is enough to produce Oxygen and absorb CO₂. 49 % of the responders agree that planting of the campus is sustainable which may be inferred that around half of the students think that the university has enough plants and green lands. However, about plant selection on the campus, 48% of students are not sure that trees were planted with regard to their needs and place characteristics. Similarly, 62 % of the ITU's students do not know about using native plants in the campus. It may mean that it was not given to the students enough information about various kinds of plants existing in the campus and they were not provided with the opportunity to participate in the sustainable planting projects of ITU.

Students have different perception about animal and plant protection in the campus. According to the answers, most of the students are not confident about plant protection of the campus and 30 % of the students think that the campus doesn't protect plants. They may have confronted with some events of falling trees in the campus. The ITU Maslak campus has been preformed some forestry projects over the campus, however in some part of the campus; trees are in bad condition of protection. About the wildlife protection in the campus, 44% of students think that university protects animal and wildlife.

About using sustainable technologies and materials on the campus, the ITU's students are not informed enough. As for water management, 47% of the students have not noticed to the types of irrigation system used in the campus. Furthermore, 35% of them do not have information about the material sustainability of

the sitting elements on the campus. Similarly, 32% of the students are not sure about the porosity of the pavement and 27% of students do not agree that the pavement absorbs the runoff and rainwater. About the lighting system, almost half of the students do not know how the lights of the campus work and where their energy comes from. Even though the campus has started using Light Emitting Diode (LED) technology and long life lighting products, the students were not informed about the energy consumption of the lights on the campus.

However, most of the students agree with some aspects of landscape sustainability in the campus. For instance, about the bicycle path, most of the students think that the campus of Maslak campus gives the students the opportunity to ride a bicycle. Furthermore, 74% of the students believe that there are a good accessibility and connectivity by car to the places on the campus. Half of the students think that the lawn used in the open lands of Maslak campus are stable in front of walking. About the waste management, 56% of the students think that the university campus has recycling bins. But, 99% among them think that the recycling trash bins are not enough or are not distributed well. Regarding the students' perceptions obtained by the questionnaires, some strategies can be suggested to improve the landscape sustainability of the ITU's campus.

One of the main strategies to improve the students' awareness of environmental sustainability in the campus is to discover how the students move over the campus. Walking of 80% of the students over the campus means that they almost pass through the green open lands on foot and ITU can increase the students' knowledge about its green implementations by installing informational billboards on the way of the students.

On the Maslak Campus of ITU, just 3% of the students use the bicycle in the campus, while a great bicycle cycle was designated to the bicycles riders on the Maslak campus. The

university can increase the use of the bicycle by providing free bike lending programs, bike parking security, and bicycle repair workshops. As most of the students do recreation for 2-3 hours in a day on the ITU campus, riding a bicycle over the campus can be considered as a great recreation program for them.

ITU's students do not use the green open lands of the campus as much as the covered places. According to results of this research, this preference is not related to the quality of the green open lands itself, as most of the students are satisfied with the cooling effect, greenery, and quietness of the campus green lands. The reason of not using the green lands in ITU is lack of the facilities such as appropriate sitting places for the students and their group activities in particular. Green open lands have to be provided with the same facilities as the covered places in order to meet the students' needs.

However, almost all of the ITU's students agree with the sustainability of the university and its green open lands in particular. They also gave the first priority to sustaining environment and energy. It may mean that the students are probably more interested and motivated to participate in a green program of the campus.

CONCLUSION

Considering a large amount of the open spaces in the main campus of the universities, the campus landscapes include diverse green initiatives from energy reduction and waste recycling toward the environmental conservation. Despite the undeniable contribution of those green initiatives to the environmental sustainability, the campus landscape can convey important messages of the sustainability issue to the students as the main users of the campuses. However, it seems this dimension of the green actions is not considered in the processes of evaluation and analysis before or/and after the sustainability initiatives are established in the universities. Various plans for a well-organized student's participation on the campus may be

thought. Student-based organizations, students meetings including hearings, academics-students surveys through workshops, charters, and brainstorm sessions, information propagation through service announcements, press releases (fliers, reports, newsletters), oral briefings, and regular exhibits can be included in the collaborative campus designing. Cooperative design of the campus area can help generate feelings of ownership and create fundamentally better ideas in the future, too.

REFERENCES

- Adams AC, McNicholas P, 2007. Making a difference: Sustainability reporting, accountability and organizational change, *Accounting, Auditing & Accountability Journal*, 20(3): 382-402, <https://doi.org/10.1108/09513570710748553>.
- Abubakar RI, Al-Shihri SF, Ahmed MS, 2016. Students' Assessment of Campus Sustainability at the University of Dammam, Saudi Arabia, *Sustainability*, 8 (59); doi:10.3390/su8010059.
- Amr IA, Kamel Sh, Gohary ElG, Hamhaber J, 2016. Water as an Ecological Factor for a Sustainable Campus Landscape, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 216 (6): 181-193, <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.12.027>.
- Byrn M, Endicott M, Kokosinski K, Lovegreen M, Bill N, 2013. Campus Sustainability Plan, University of California; Santa Barbara, 18-23.
- Barlett PF, Chase GW, 2004. Sustainability on Campus: Stories and Strategies for Change; MIT Press: Cambridge, MA, USA.
- Brundtland GH, 1987. Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and Development. Oxford University.
- Chan M, Coupland W, Gagesch K, Mulé C, Runyan A, 2009. Exploring Sustainability in Campus Design and Greenspace: Lessons from Leading Universities. <http://environment.utoronto.ca/Upload/UndergraduateResearchReports/421GreenSpace08-09.pdf>.
- Chiesura A, 2014. The role of urban parks for the sustainable city, *Landscape and Urban Planning*, 68: 129-38.
- Ferrer-Balas JD, Adachi S, Banas CI, Davidson A, Hoshikoshi A, Mishra Y, Motodoa M, Onga M Ostwald, 2008. An international comparative analysis of sustainability transformation across seven universities. *International Journal of Sustainability in Higher Education*, 9(3): 295 – 316: <http://dx.doi.org/10.1108/14676370810885907>.
- Green Campus, Available online: <http://www.yesilkampus.itu.edu.tr/yesil-kampus> (Accessed on 21 May 2017).
- Huang L, Wu J, Yan L, 2015. Defining and measuring urban sustainability: a review of indicators, *Landscape Ecol*, 30: 1175–1193. DOI 10.1007/s10980-015-0208-2.
- Indiana Wild Life Federation. (IWF). 2014. Butler Sustainability, Sustainable Landscaping at Butler University Part of the Indiana Wildlife: Federation's Landscaping the Sustainable Campus program, Available online: www.indianawildlife.org (accessed on 20 Jan. 2018).
- International Alliance of Research Universities (IARU), 2014. Green guide for universities, IARU pathways towards sustainability, Available online: <http://www.iaruni.org/about/about-iaru> (accessed on 10 Jan. 2018).
- ITU Green Campus, Available online: <http://www.yesilkampus.itu.edu.tr/yesil-kampus> (Accessed on 21 May 2017)
- Patrick D L, Murray T, Bowles IA, 2008. Campus Sustainability: Best Practices. Prepared for the Leading by Example Program at the Massachusetts Executive Office of Energy and Environmental Affairs.
- Pouya S, Pouya S, 2018. Sustainable Landscaping in Istanbul Technical University, *Turkish Journal of Forest Science* 2(1): 98-114
- Razman R, Abdullah HA, Wahid R Z B, Muslim R. 2016. Web Content Analysis on Sustainable Campus Operation (SCO) Initiatives, the 9th International Unimas Stem Engineering Conference (ENCON 2016) Innovative Solutions for Engineering and Technology Challenges, Sarawak, Malaysia, 87, 12 December 2016.
- Sustainable Sites Initiative (SSI): Guidelines and performance benchmarks (SSI). 2017 Available online: <http://www.sustainablesites.org/> (accessed on 15 Sep. 2017).
- U.S. Green Building Council, Available online: <http://www.usgbc.org>. (accessed on 10 December 2017)
- University of Victoria. 2016. Progress Report, Sustainability Action Plan: Campus Operations, 2014 – 2019, <https://www.uvic.ca/sustainability/>
- Velazquez L, Munguia N, Platt A, Taddei J, 2006. Sustainable university: what can be the matter? *Journal of Cleaner Production*, Vo. 14 (9-11): 810-819; DOI10.1016/j.jclepro.2005.12.008.
- WCED, 1984. Our common future. Oxford University Press, New York.
- Zou Y, Zhao W, Mason RLM, 2015. Comparing Sustainable Universities between the United States and China: Cases of Indiana University and Tsinghua University, *Sustainability*, 7(9), doi:10.3390/su70911799.

Gürün ilçesinin ekoturizm potansiyelinin incelenmesi

Selvinaz Gülçin BOZKURT^{1*}

ÖZET: Sivas'ın güneyinde bulunan Gürün ilçesi yüzey şekilleri bakımından dağlık ve engebeli bir yapıya sahiptir. Geçmişten günümüze kadar önemli bir yerleşim alanı olan ilçe gerek kültürel özellikleri, gerekse de ilginç jeolojik şekilleri ve doğal güzellikleriyle ekoturizm açısından önemli bir potansiyel teşkil etmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında Gürün ilçesinin, doğal ve kültürel özellikleri incelenerek ilçenin ekoturizm potansiyeli belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada öncelikle Gürün ilçesinin doğal ve kültürel varlıklarının bir envanteri çıkarılmış, ardından belirlenen envanter ile ilgili SWOT analizi yapılarak (Güçlü ve Zayıf Yönler ile Fırsat ve Tehditler) ilçenin ekoturizm uygulamaları açısından potansiyeli incelenmiştir. SWOT analizi sonuçlarına göre; bölgedeki doğal kaynak varlıkları ile birlikte, tarihi yapıların da ekoturizm açısından potansiyeli olduğu belirlenmiştir. Ancak alanın yeterli tanıtımının yapılmaması, yerel halkın bu konuda bilinçli olmaması ve eko-turistler için uygun konaklama alanlarının bulunmayışı alanı ekoturizm açısından olumsuz yönde etkileyen faktörler olarak belirlenmiştir. Bu nedenle çalışma kapsamında bu yöndeki eksikliklerin giderilmesi ve alandaki ekoturizm kaynaklarının sürdürülebilirlik kapsamında, ekolojik dengeye zarar vermeden kullanımına yönelik önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ekoloji, Ekoturizm, Sürdürülebilirlik, Gürün.

Investigation of Gürün District Ecotourism Potential

ABSTRACT: Gürün district which is located at the south part of Sivas has rough and hilly feature in terms of landforms. That district, which is known as important settlement for a long time, has great ecotourism potential in terms of both cultural features and geological shapes, natural beauty. For these reasons, study tried to identify ecotourism potential of Gürün district by analyzing natural and cultural features. First of all, natural and cultural inventory of Gürün were determined, after that, by making SWOT analysis (Powerful, Weak Sides and Opportunities and Threat) on inventory which was taken, potential of city ecotourism was examined. According to SWOT analysis results; districts has potential to be an ecotourism area thanks to natural sources and historical structures. In such circumstances like, insufficient advertisement of district, local people unconscious about topic and inadequate accommodation for eco-travelers were determined as negative factors for Gürün ecotourism. Therefore, study tried to make up deficiencies in this content and give usage recommendations to sustain ecotourism sources without any harm to ecological balance.

Keywords: Ecology, Ecotourism, Sustainability, Gürün

¹ Selvinaz Gülçin BOZKURT (Orcid ID: 0000-0003-0775-2005), Fenerbahçe Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İç Mimarlık ve Çevre Tasarımı Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Selvinaz Gülçin BOZKURT, e-mail: sbozkurt00@gmail.com

GİRİŞ

Yüzyıllardır insanlar farklı doğal peyzajlardan esinlenmişler ve doğa turizmini her geçen gün daha fazla tercih eder olmuşlardır. Sanayileşme ve kentleşme ile yaşam koşullarının güçleşmesi kentlerde yaşayan insanları doğal alanlara ve yöresel kültürlere yönelik turizm hareketlerine teşvik etmiştir. Turizmin doğal ve kültürel değerlerin korunması, yaşatılması, değerlendirilmesi ve tanıtılmasında rolü büyüktür. Türkiye sahip olduğu doğal, kültürel değerleri, otantik kültürleri ve jeolojik mirası ile ekoturizm yaklaşımı doğa turizmi için büyük bir potansiyelin varlığını göstermektedir (Yıldırım ve Koçan, 2008). Ülkemizde bu potansiyeli gösteren en önemli ekoturizm merkezleri; Ağrı Dağı, Ayder Yaylası, Göksu Deltası, Çoruh Nehri, Kaz Dağları, Soğuksu Milli Parkı ve Fırtına Deresi gibi alanlardır.

Ekoturizm sürdürülebilir turizmin bir alt bölümünü oluşturan temel bir kavramdır. Sürdürülebilir turizm, doğal, tarihi, sosyal ve estetik değerlerin korunup, geliştirilip, gelecek kuşakların da faydalanmasını sağlamak amacıyla, başka bir ifadeyle çekiciliklerin sürekliliğinin olabilmesi için gerçekleştirilen bilinçli bir turizm faaliyetidir (Sungur, 2012). Sürdürülebilir turizmdeki temel amaç; doğal ve insan yapımı kaynakların optimum biçimde uzun süreli kullanımı, yerleşim alanlarının dokusunun korunması, kalite kavramına bağlılık ile sosyal katılımın vb. sağlanmasıdır (Demir ve Çevirgen, 2006). Ekoturizm kavram olarak Keton Miller tarafından ilk kez 1978 yılında kullanılmış olup; bu kavramla ilgili birçok tanım ifade edilmiştir. Ekoturizm, çevreye zarar vermeden ve yerel halkın refahını gözeterek, doğal alanlara karşı yapılan duyarlı seyahat, şeklinde tanımlanmaktadır (Erdoğan, 2003; Yücel, 2002). Başka bir ifadeyle ekoturizm, çevre üzerinde mümkün olduğunca az etki bırakacak şekilde peyzajı, yaban yaşamını, kır olgusunu inceleme, gözlemlene ve yaşama gibi özel amaçlar ile doğal alanlara yapılan gezileri içeren bir turizm

türü olarak da ifade edilmektedir (Polat, 2006). Bu tanımlamalara göre ekoturizm faaliyetleri şu şekilde sıralanabilir: Yayla Turizmi, av turizmi, foto safari, dağcılık, su sporları, mağara turizmi, kuş gözlemciliği, kamp karavan turizmi, olta balıkçılığı, yamaç paraşütü, atlı doğa yürüyüşü, bisiklet vb (Zorlu, 2014). Bu ve buna benzer faaliyetleri kapsayan ekoturizm faaliyetleri yöre halkına, ekonomik katkı sağlamasının yanı sıra yerel ekonomide çeşitlilik yaratarak, doğrudan veya dolaylı yeni iş olanakları yaratır. Turistlerden elde edilecek gelirler bölgedeki doğal ve kültürel kaynakların koruma ve bakımlarına maddi olanak sağlar. Yöreyle özgü el sanatları ve yiyecekler gibi yerel ürünlere olan talebi arttırarak ekonomik katkı ile birlikte yerel kültürün korunması için araç olarak önemli bir görev üstlenir (Tisdell, 1996).

Ekoturizm uygulamaları için doğal ve kültürel kaynak varlıklarının bir kombinasyonunu içeren kırsal alanlar sıklıkla tercih edilmektedir. Bu alanlar ekoturizm destinasyonları olarak büyük ilgi görmekte ve ekoturistler tarafından özellikle ziyaret edilmektedir (Briedenhann ve Wickens, 2004; Frochot, 2005). Ekoturizm faaliyetlerinin sürekliliği açısından kırsal alanlardaki özel değerlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi özel önem taşımaktadır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında köklü bir geçmişe sahip olan, geleneksel dokusunu, doğal, kültürel ve tarihsel niteliklerini günümüze kadar koruyabilmiş olan Gürün ilçesi çalışma alanı olarak seçilmiş ve alandaki kaynak değerlerinin potansiyeli belirlenerek, sürdürülebilirlik ışığında ekoturizm için değerlendirilmesi öngörülmüştür. Ayrıca bu çalışma ile alanda turizmde çeşitliliğin sağlanmasına, yörenin turizme kazandırılmasına, ekonomik kalkınmanın sağlanmasına, çevresel ve kültürel tahribatın engellenmesine yönelik önerilerde bulunulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada öncelikle alan ve ekoturizm ile ilgili kaynak taraması yapılmış, daha sonra

çalışma alanının ekoturizm kaynak değerlerini ve ekoturizm altyapısını belirlemek için doğal ve kültürel kaynak varlıklarının bir envanteri çıkarılmıştır. Ayrıca çalışma alanında yerel üreticiler, ekoturistler ve yerel temsilcilerle görüşülerek konu ile ilgili yapılması gerekenler hakkında bilgi toplanmıştır. Elde edilen bulgular, orman yönetim planları, haritalar, araştırma alanının turizm master planları ve konuyla ilgili yayınlanmış diğer bilimsel çalışmaların bulguları ile de desteklenmiştir.

Yöntem

Elde edilen veriler ışığında Gürün ilçesinin ekoturizm açısından taşıdığı güçlü ve zayıf yönleri ile fırsat ve tehditlerini belirlemeye yönelik SWOT analizi yapılmıştır. Literatür taraması ve alan araştırmasının sentezlenmesiyle Gürün ilçesinin ekoturizm potansiyeli ortaya konulmuş ve ekoturizm yaklaşımı çerçevesinde alternatif turizm türleri ile koruma geliştirme önerileri sunulmuştur.

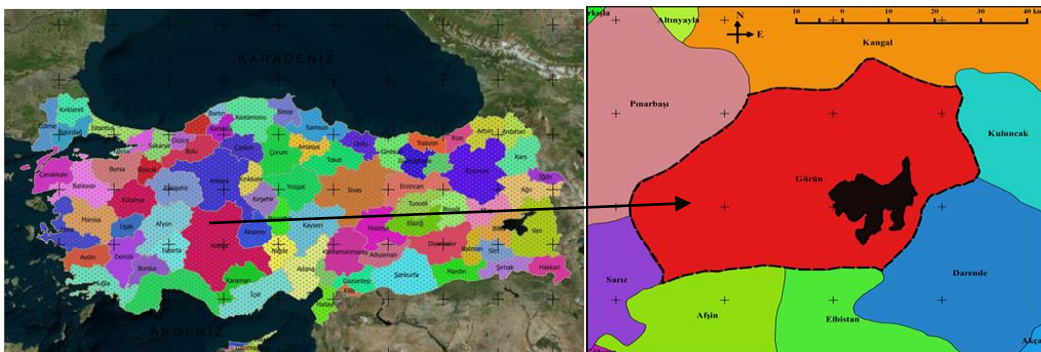
Ekoturizm kaynak değerlerinin belirlenmesi

Weaver ve Opperman (2000) ekoturizm faaliyetleri için kaynak varlıklarını doğal ve kültürel kaynaklar olmak üzere ikiye ayırmışlardır. Doğal kaynaklar aşağıdaki gibi alt gruplara ayrılmıştır; topografya (dağlar, kanyonlar, plajlar, mağaralar, volkanlar, fosil

alanlar), iklim (sıcaklık, yağış, güneş ışığı), hidroloji (göller, nehirler, şelaleler, sıcak su kaynakları), yaban hayatı (memeliler, kuşlar, böcekler), bitki örtüsü (ormanlar, meralar) ve konumu (merkez, uzaklaşma). Kültürel kaynaklar ise; alanın tarihsel geçmişi (tarih öncesi kalıntılar, tarihi yerler), olaylar (sergiler, fuarlar, halk törenleri), el sanatları veya gastronomi (nakış, dantel, mücevher, yiyecek, içecek) ve daha fazlasını kapsamaktadır. Yukarıda belirtilen kaynakların tümünün ekoturizm alanlarında bulunmasının beklenmemesine rağmen, bu varlıkların sürdürülebilirliğini sağlamak için hangi kaynakların mevcut olduğunu belirlemek önemlidir.

Doğal kaynak analizi

Araştırma alanının yer aldığı Gürün ilçe merkezi, Sivas'ın güneyinde il merkezine 137 km uzaklıkta bulunan Akdeniz Bölgesi, Doğu Anadolu Bölgesi ve İç Anadolu Bölgesinin kesiştiği; 37°04'31" doğu boylamı ile 38°43'05"-38°58'28" kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Doğusunda Malatya'ya bağlı Darende ve Kuluncak, güneyinde Kahramanmaraş'a bağlı Elbistan ve Afşin, batısında Kayseri'ye bağlı Pınarbaşı ve Sarız, kuzeyinde ise Kangal ilçeleriyle çevrilmiş olup 2792 km² yüzölçümüne sahiptir (Şekil 1) (Anonim, 2018).



Şekil 1. İlçe merkezi ve ilçe sınırlarının konumu

Tarih boyunca yerleşim alanı olarak kullanılan ve önemli bir ulaşım ağının da (D-300) merkezinde bulunan Gürün ilçesi, genellikle yüksek bir plato görünümündedir. Yer yer bu

platoyu kesen dereler derin kanyonlar oluşturmaktadır. Rakımı 1250 m olan ilçe, yüzey şekilleri bakımından da dağlık ve engebeli bir yapıya sahiptir. İlçe Gövdeli Dağları ile Hezanlı

Dağları arasında yer almaktadır. İlçenin toprakları, genellikle yörede görülen yarı kurak iklim şartları ve bu iklim şartlarında havza tabanlarında oluşan step ve havza çevresindeki ormanların tahribi ile alana yerleşen antropojen step vejetasyonunun özelliklerini yansıtan topraklardan oluşmaktadır. Dolayısıyla bu tür bir özellik gösteren alan topraklarının karakterine sahiptir (Boyras, 2003). Alanda bulunan toprakların tekstürü tınlı, kumlu-tınlı ve kumlu-killi-tınlı bünyeye sahiptir. Diğer bir anlatımla orta bünyeli topraklardan oluşmaktadır (Günek, 1995).

Gürün ilçesinin bağlı olduğu Kayseri Meteoroloji Bölge Müdürlüğünden (2015) alınan veriler doğrultusunda ilçenin 1964-1996 (Daha sonraki yıllara ait veriler Gürün meteoroloji istasyonu kapatıldığından elde edilememiş ancak meteoroloji istasyonuna göre yaklaşık veriler olduğu doğrulanmıştır) yılları arasındaki meteorolojik verileri incelendiğinde yıllık ortalama sıcaklığın 9,2 C⁰ olduğu, ortalama yıllık yağış miktarının 300 mm olduğu görülmektedir. İklim açısından değerlendirildiğinde alan, karasal iklimin etkisi altında yer almaktadır.

İlçe merkezinden geçen Tohma Çayı ile D-300 karayolu ilçe yerleşiminin oluşumunda oldukça etkili olmuştur. Kentin gelişimi ve büyümesi D-300 karayolu doğrultusunda gelişmektedir. D-300 karayolu boyunca gelişen ilçede 19 mahalle bulunmaktadır. Bunlar; Pınarönü, Kirazlık, Kurultay, Ketençayır, Aksu, Karatepe, Yassıcapepe, Karayar, Yenimahalle, Işıtan, Çayboyu, Şuğul, Burçevi, Karşıyaka, Çörten, Gökpınar, Yeşilyurt, Hacılar ve Boğaziçi mahalleleridir. Ulaşım sadece kara yoluyla sağlanmaktadır. İlçe Sivas'a yaklaşık 137 km, Kayseri'ye ise 192 km uzaklıktadır.

İlçe arazisinin % 70'i dağlık ve step alanlardan oluşmaktadır. Alanda meyvelikler ve bahçeler genellikle dere kenarlarında yer almaktadır. Buna rağmen alan flora ve fauna açısından oldukça zengin bir bölgedir. Koç ve Özen'e göre alan son derece önemli bitki türlerini barındırmaktadır. Ülkemize endemik 68 bitki türü

Tohma vadisinde bulunmaktadır. Nesli Dünya ölçeğinde tehlike altındaki *Scrouphularia gypsicola*, *Gypsophilalea cochlaena*, *Centaurea brevifimbriata*, *Arenaria sivasica*'nın bilinen Dünya dağılımı sadece Tohma vadisi (Gürün-Darende arası) ile sınırlıdır. Ayrıca yine Koç ve Özen tarafından Tohma vadisinde (Gürün-Darende arası) nesli tehlike altında olan 7 kelebek türünün bulunduğu, bölgenin kuşlar için önemli bir yaşam alanı olduğu, özellikle küçük kerkenez (*Falco naumanni*) ve küçük akbaba (*Neophron percnopterus*)'nın bu bölgede ürediği, Türkiye'ye endemik yediuyur (*Dryomys laniger*)'un da yaşam alanlarından biri olduğu belirtilmiştir (Anonim, 2014).

İlçe değişik jeolojik yapıları, akarsuları, gölleri, kanyonları, mağaraları ile zengin bir doğal kaynak potansiyeline sahiptir. İlçenin en önemli doğal sit alanları Şuğul kanyonu ve Gökpınar gölüdür. Bu alanlara ilaveten ilçede ekoturizm potansiyeli taşıyan diğer alanlar; ilçe merkezindeki mağaralar, kükürtlü suları ve doktor balıkları ile başta kaşınıt olmak üzere birçok deri hastalıklarına şifa olan Mağara köyünde bulunan Uyuzpınar gölü, köy halkı tarafından bağırsak kurtlarını döktüğüne inanılan Yazyurdu köyündeki Aygır Gölü, Camiliyurt ve Başören köylerinde bulunan doğal ardıç ağaçlarından oluşan orman kalıntıları sayılabilir.

Kültürel kaynak analizi

İlk adının *Tilgarimmu* veya *Tehaorma* olduğu tahmin edilen Gürün ilçesinin tarihinin çok eski çağlara kadar uzandığı belirtilmektedir. Hatta bu uzantıyı Neolitik Çağ denilen M.Ö. 6000-5000 yıllarına kadar götürülenler de vardır (Denizli, 1998). Günümüzde Tohma vadisi boyunca ve Gürün-Karatepe mahallesinde bulunan bazı kalıntılarda bu bölgenin tarihinin geç Roma döneminden Paleolitik ve Neolitik döneme kadar uzanmakta olduğu birtakım kalıntılar, kaleler, kabartmalar, höyükler ve çivi yazılı tabletlerden anlaşılmaktadır (Anonim, 2013). XV. yüzyıla gelindiğinde Osmanlı topraklarına katıldığı anlaşılan ilçenin köy olarak

Darende kazasına (ilçesi) bağlı olduğu bilinmektedir. 1867 yılında yapılan yeni bir düzenlemeyle de resmen kaza (ilçe) haline getirilerek direkt olarak Sivas vilayetine bağlanmıştır (Öz, 1999).

Sivas İl Özel İdaresi Bilgi İşlem Müdürlüğü (2010) verilerine göre Gürün ilçesine bağlı 61 köy ve 43 mezra bulunmaktadır. Yöre nüfusu 1990 yılı nüfus sayımına göre 31.038'dir. 2000 yılında 26.742 iken, 2010 yılında 20.957 kişiye düşmüştür (TÜİK, 2012). Nüfustaki bu azalmanın başlıca nedenleri işsizlik, tarım ve hayvancılığın teşvik edilmemesi sonucunda diğer illere olan göçtür. Alanda halk geçimini tarım ve hayvancılıktan sağlamaktadır.

İlçe tarihi yapıları, geleneksel konutları, el sanatları, mozaikleri ve geçmiş medeniyetlerden taşıdığı izler ve höyükleri ile zengin bir tarihe ve kültürel bir mirasa ev sahipliği yapmaktadır. İlçenin en önemli tarihi ve arkeolojik sit alanları Şuğul mevki Hitit hiyeroglifli kaya yazıtları ve Burçevi mezar anıtıdır. Buna ilaveten alanda koruma altına alınmış Osmanlı döneminden kalma geleneksel konutlar, höyükler ve mozaikler de bulunmaktadır. Ayrıca ilçe Osmanlı döneminde Asya'dan, Avrupa'ya kadar geleneksel el sanatlarıyla özellikle kadın, erkek giyimi ile odaların döşenmesinde kullanılan Gürün şalı, el dokuması halı ve kilimleri ile de ünlüdür. Her yıl Ağustos ayında gerçekleştirilen alabalık festivali ile Suçatı'da yapılan dut festivali de ilçenin tanıtımında büyük rol üstlenmektedir.

SWOT analizinin uygulanması

Bir SWOT analizinin amacı, iç ve dış faktörleri hesaba katmak ve ardından Zayıf Yönler ve Tehditlerin etkisini en aza indirmek ve mevcut Güçlü Yönler ve Fırsatların faydalarını artırmak için planlar ve stratejiler geliştirmektir (Robert, 2002). Bu çalışmada, Gürün ilçesinin doğal ve kültürel kaynak değerlerini belirledikten

sonra, ekoturizm faaliyetleri açısından bu kaynakların sürdürülebilir kullanımını göstermek için tüm katılımcıların katılımıyla bir SWOT analizi uygulanmıştır (Neba, 2009; Barkauskiene ve Snieska, 2013).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Gürün İlçesinin Ekoturizm Kaynak Değerleri

Gürün ilçesinin ekoturizm ve kültürel kaynaklar açısından önemli doğal kaynak değerleri Tablo 1 ve 2'de gösterilmiştir. Bu çalışma ile Gürün ilçesi için belirlenen doğal kaynak değerleri bölgenin ekoturizm açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 1). Yaşlı ormanları, flora ve yaban hayatı zenginliği ile bölge, zengin bir biyoçeşitlilik sergilemektedir. Bölgedeki kaynaklar biyoçeşitliliği şekillendirirken, ekoturizm faaliyetleri için de seçenekler sunmaktadır. İlginç jeolojik oluşumlar, mağaralar, kanyonlar ve seyir tepeleri, ekoturistlerin doğayla baş başa kalabildiği diğer yerler olarak kabul edilebilir.

Bölgenin kültürel kaynak değerleri de Tablo 2'de özetlenmiştir. İnsanların ihtiyaçlarını doğal kaynaklardan karşılama zorunluluğu, geçmişten günümüze, dokuma ve marangozluk gibi el sanatlarını geliştirmiş ve bölgenin eşsiz yiyecek ve içecek çeşitliliğine yol açmıştır. Mutfak eşyaları, tarım araçları, mobilya ve benzeri ihtiyaçların tarihsel süreçte tamamen ahşapla karşılanmış olduğu, giyeceklerin ise tezgahlarda üretildiği bilinmektedir. Gürün ilçesi de geleneksel el sanatlarıyla özellikle kadın, erkek giyimi ile odaların döşenmesinde kullanılan Gürün şalı, el dokuması halı ve kilimleri ile ün kazanmıştır (Şekil 2-K). Nadir de olsa, halı dokuma ile ahşap işçiliği bugün halen devam etmektedir. Bölgedeki köylerde yayla kültürü ve geleneksel tarım faaliyetleri de günümüzde devam etmektedir.

Tablo 1. Ekoturizm açısından doğal kaynak değerleri

Kaynak değerleri	Açıklamalar
Flora	İlçede yaşlı ardıç ağaçlarından oluşan orman kalıntıları bölgenin çok eski zamanlarda ormanlık bir alan olduğunun göstergesidir (Şekil 2-G). Gürün ve çevresinde gözlemlenen baskın bitki örtüsü step, hidrofistik ve kayalık vejetasyondur. İlçede yapılan son araştırmalarda alanda 666 bitki türünün olduğu belirlenmiştir (Bozkurt, 2016).
Fauna	Sivas ili genelinde yapılan envanter çalışmalarında bölgede 31'den fazla memeli, 7 sürüngen, 9 kelebek ve 131'den fazla kuş türü belirlenmiştir (Bozkurt, 2016).
Panoramik noktalar	Şuğul kanyonuna yakın tepeliklerden, Karatepe'den, Gökpınar yolu üzerindeki tepeler ile Sivas-Gürün karayolu üzerindeki tepeliklerden yerleşim yerlerinin ve doğal alanların manzarası izlenebilmektedir (Şekil 2-E).
Nehirler, şelaleler, akarsular ve göller	Bölgenin en önemli akarsuyu Tohma Çayı'dır. Tohma Çayı'na karışan belli başlı kollar Şuğul Deresi, Yavşanyazı Deresi, Akdere (Aksu) (Şekil 2-H), Suluçayır (Sazcağız) Deresi, Bağırşak Dere ve Gökpınar Dereleridir. Şuğul deresi ve Suçatı mevkiindeki Suluçayır deresinin bazı noktalarında yer yer şelaleler görülmektedir. İlçenin en önemli gölü Gökpınar gölü olup diğer gölleri ise Uyuzpınar ve Aygır gölleridir.
Korunmuş alanlar	İlçenin koruma alanları Şuğul vadisi (Şuğul kanyonu ve çevresi) (Şekil 2-B), Gökpınar gölü (Şekil 2-C) ve Uyuzpınar gölüdür.
İlgi çeken jeolojik oluşumlar	Karstik şekillerden olan dolin ve uvalalar sahada yoğun olarak görülmektedir. Gürün ilçesinin kuzey yamaçlarında tabakaların aralanmasına bağlı olarak mağara sistemleri gelişmiştir (Şekil 2-I). Bunun yanı sıra alandaki yaşlı formasyonlar; araştırma sahasına sokulan Tohma, Balıklı Tohma ve Şuğul dereleri boyunca dar ve derin yer yer kanyon özelliği gösteren vadi ve boğazları oluşturmuştur.

Tablo 2. Kültürel kaynakların ekoturizm açısından değerleri

Kaynak değerleri	Açıklamalar
Geleneksel ahşap yapılar	Bölgede geleneksel inşaat teknikleriyle inşa edilmiş birçok ahşap yapı bulunmaktadır. Bunlardan 15 tanesi anıt eser olarak koruma altına alınmıştır. En önemlileri Gürün kilisesi (Şekil 2-A), Ulu camii (Şekil 2-J), Halk kütüphanesi binası, Fuat Bey Konağı (Şekil 2-İ) ve Süleyman Moroğlu Evidir.
Tarihi yapılar	Araştırma alanı içerisinde eski medeniyetlerden izler taşıyan birçok höyük ve tarihi kalıntıya rastlanmaktadır. Bunlar 1. Derecede arkeolojik sit alanı olup en önemlileri Burçevi mahallesinde yer alan Burçevi mezar anıtı (Şekil 2-D) ile köy yerleşkelerinde bulunan höyüklerdir. Diğer höyükler ise; Aratma tepesi tümülüsü, Böğrüdilik höyüğü (Şekil 2-F), Davulhöyük, Göbekören höyüğü, Höyüklyurt höyüğü, İncesu höyüğü, Kale Tepe, Kaleliyurt kalesi, Kaleninkuzu yerleşimi, Kızılburun köyü kalesi, Kudret kalesi, Külhöyük, Taşlı höyük, Tekirahma antik yerleşimi, Yazıurdu kalesi, Yılan höyük, Mağara köyünde Mağara höyük ve Kaya yerleşimleridir.
Önemli şairler ve halk ozanları	İlçe pek çok şair ve ozana ev sahipliği yapmıştır. Bunlardan en önemlileri Hasan Hüseyin Korkmazgil, Atilla İlhan ve Şahturna'dır.
El Sanatları	İlçede dokuma, marangozluk, ahşap işçiliği, vb. gibi faaliyetler günümüzde halen uygulanmaya devam etmektedir.
Yerel yiyecek ve içecekler	"Kete" (gevrek), "bişi" (çörek, bir çeşit tatlı ekmek), sac çöreği, kalbura bastı, "kömme" (hamurdan tepside yapılan bir çeşit börek), "unaşı" (un ve pekmezden yapılmış bir yiyecek), yoğurt çorbası, "ekşili köfte", "içli köfte", "madımak yemeği" ve bölgenin sembollerinden biri olan kayısı, başlıca mutfak zenginlikleri arasındadır. Bölgedeki meyvenin çeşitliliği ve bolluğu (kayısı, dut, armut, elma, erik, kiraz, üzüm, vişne) turistlere satılan pekmez, dut kurusu, kayısı kurusu, marmelat ve meyve posası gibi yiyecekler için fırsatlar yaratmaktadır. Bölge ayrıca baharat olarak kullanılan bitkiler (nane, kekik, yabani adaçayı vb.) açısından da çok zengindir.
Festivaller ve olaylar	Her yıl Ağustos ayında ilçede alabalık festivali yapılmaktadır. Ayrıca Temmuz ayında da Suçatı'da dut festivali yapılmaktadır.



Şekil 2. A: Ermenilerden kalma olduğu bilinen Gürün kilisesi, B: Şuğul kanyonu, C: Gökpınar gölü, D: Burçevi mahallesinde Roma döneminden kaldığı düşünülen anıt mezar E: Gürün'e panoromik bir noktadan bakış, F:Bozhüyük köyündeki höyükler, G: Camiliyurt köyündeki orman kalıntıları, H: Akdere Çayı, I: İlçe merkezindeki mağaralar, İ: İlçe merkezindeki tarihi konaklar, J: Tarihi ulu cami ve eski halk kütüphanesi binası, K: Halı ve kilim dokumacılığının yaygın olduğu bölgede kilimlerle döşeli bir oturma alanı

SWOT Analizi Sonuçları

Ekoturizm uygulamaları açısından araştırma alanının mevcut potansiyelini analiz etmek için bir SWOT analizi kullanılmıştır. Katılımcılar ile yapılan bir SWOT analizi, iç ve dış çevrelerin

analizi olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Bu çerçevede iç çevre analizi (Güçlü ve zayıf yönler) için Tablo 3; dış çevre analizi (Fırsatlar ve Tehdit) için de Tablo 4 düzenlenmiştir.

Tablo 3. İç ortamın sonuçları.

Gruplar	SWOT faktörleri
Güçler	<ol style="list-style-type: none"> 1. Bölge, doğal kaynak varlıkları (dağlar, yükseklikler, su kaynakları, flora, fauna, vb.) bakımından zengindir. 2. İlçede fotoğraf çekimi için panoramik noktalar mevcuttur. 3. İlçede korunmuş doğal alanlar (Şuğul vadisi ve Gökpınar gölü) ile jeolojik oluşumlar (mağaralar) mevcuttur. 4. İlçe kültürel değerler (geleneksel ahşap yapılar, geçmiş dönemlere ait tarihi ve arkeolojik kalıntılar, şair ve ozanlar vb.) bakımından zengin bir bölgedir. Bu nedenle ilçenin belirli bir bölümü arkeolojik sit alanı olarak ilan edilmiştir. Yörede çok sayıda geçmiş dönemlere ait kalıntılar ve geleneksel nitelikte evler bulunmaktadır. 5. Alanda farklı turizm alternatifleri de (trekking, su sporları, kampçılık, tarihi ve kültürel geziler vb.) mevcuttur. 6. Yerel halkın bölgeyle olan bağları yüksektir. Genellikle kış aylarında büyük şehirlerde yaşayan yerli halk, yaz aylarını ilçede geçirmektedir. 7. Yerel halkın doğayla olan ilişkisi kuvvetli olup dost canlısı ve misafirperverdir. Ayrıca yerel halkın eğitim seviyesi de yüksektir. 8. Bölgeye özgü bir gıda kültürü ve meyve çeşitliliği vardır. Bunun yanı sıra alanda organik tarım da yapılmaktadır. 9. Serin yazlar benzersiz hava koşulları sunmaktadır. 10. İlçe, güvenlik açısından herhangi bir tehlike oluşturmamaktadır. 11. İlçe, önemli bir karayolu ağının (D-300) merkezinde bulunduğu için erişilebilirlik açısından da elverişlidir.
Zayıf Yönler	<ol style="list-style-type: none"> 1. İlçede kanalizasyon altyapısı ile katı atık yönetimi bazı mahalle ve köylerde yetersizdir. 2. Ekoturizm potansiyeli olan alanlara (Gökpınar gölü ve tarihi kalıntılar vb.) ulaşım araçları ya bulunmamakta veya yetersizdir. Ayrıca ilçede konaklama alanları (pansiyon, otel vb.) da yetersizdir. 3. Potansiyel olmasına rağmen, geleneksel ahşap evlerde konaklama ile ilgili düzenleme ve olumlu tutum eksikliği bulunmaktadır. Ayrıca ahşap evlerin korunması ve bakımı için yeterli bilgi, altyapı ve ekipman yoktur. İlçede geleneksel mimariden daha çok çağdaş yapılarda hızlı bir artış bulunmaktadır. 4. Turizm açısından, eğitimli ve yeterli bir işgücü mevcut değildir. 5. Bölge ekoturizm açısından yeterince desteklenmemektedir. 6. İş fırsatlarının az olması ve yerel girişimlerin yetersizliği gençlerin bölgeden göçüne neden olmaktadır. 7. Bölgedeki ilgili kuruluşlar dağ yürüyüşü açısından yeterli kapasiteye sahip değildir. 8. Alanda ahşap işçiliği yeterli değildir. Ahşap yapıların iyileştirilmesi için verilen krediler uygunsuz kullanılmaktadır. 9. Kış aylarında nüfusun gerilemesi turizmi olumsuz yönde etkilemektedir.

Tablo 4. Dış çevre sonuçları

Gruplar	SWOT faktörleri
Fırsatlar	<ol style="list-style-type: none"> 1. Son zamanlarda iç turizmin artmasına bağlı olarak ilçede Gökpınar gölü ve Şuğul vadisine günübirlik turların düzenlenmesi, 2. İlçede düzenlenen festival ve etkinliklerin ekoturizm açısından önemli bir potansiyel oluşturması, 3. Artan teknolojik olanakların, tanıtım faaliyetlerini artırmaya hizmet etmesi, 4. Yerel halktan kamu kurumlarında, belediyelerde ve özel sektörde önemli pozisyonlarda çalışan kişilerin varlığı, 5. Bölgeye yakın üç havaalanının (Sivas, Kayseri, Malatya) bulunması ve alanın önemli bir karayolu ağının üzerinde bulunması, 6. Ekoturizmin artan talebi ile hükümetler tarafından sağlanan kırsal alanlara teşviklerin artması, 7. Sivil toplum örgütleri açısından işbirliği fırsatlarının varlığı,
Tehditler	<ol style="list-style-type: none"> 1. İkinci konut yapımının artması sonucunda bölgenin flora ve faunası ile doğal alanlarının azalmaya başlaması, 2. Bölgede çok fazla su kaynağının bulunması nedeniyle, kontrolsüz bir şekilde alabalık üretim çiftliklerinin oluşması, 3. Kış aylarının sert geçmesi ve işsizlik nedeniyle yoğun göçün yaşanması, 4. Meraların azalması nedeniyle hayvancılıkta azalma, 5. Arazinin çok engebeli olması nedeniyle tarımsal faaliyetlerin kısıtlı bir şekilde yapılması, 6. Gökpınar Gölü, Tohma Çayı ve diğer derelerde oluşan kirlenme,

Tablo 3'ün ilk bölümünde, ekoturizm uygulamaları açısından bir güç olarak bölgenin doğal kaynak varlıkları (dağlar, tepeler, göller, flora, fauna vb.) ve kültürel kaynak değerleri (ahşap yapılar, tarihi kalıntılar vb.) bakımından zengin olduğu görülmektedir. Öte yandan, büyük şehirlere göç eden bölge halkı yılın belli bir bölümünü bölgede geçirmektedir. Bu durum, insanların bölge ve doğa ile olan ilişkilerinin güçlü olduğuna dair işaretlerden biridir. İlçedeki eğitim seviyesi yüksek olup ilçe halkı oldukça misafirperverdir. İlçede herhangi bir güvenlik tehlikesi bulunmamaktadır. Bunlara ilaveten alanda var olan temiz hava, içilebilir ve yüksek kaliteli su kaynakları, zengin yemek kültürü ve organik tarım için uygun alanların varlığı ekoturizm açısından bir fark yaratan ek güçlü yönler olarak ifade edilebilir. Ayrıca, Tablo 3'ün Zayıflık ile ilgili bölümüne geleneksel ahşap evlerin korunması, restorasyonu ve sürdürülebilirliği ile ilgili yetersizliklerin bulunduğu da eklenebilir. Bu evler koruma altına alınmış olmasına rağmen halen konutlar ile uyumsuz eklentilerin yapıldığı ve orijinal yapısının bozulduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra bazı köy ve mahallelerde kanalizasyon alt yapısının olmaması da büyük bir eksikliklerdir. Ekoturizm için potansiyelin tanıtımı ve uygulanması söz konusu olduğunda, insan kaynakları açısından da sorunların olduğu görülmektedir.

Gürün ilçesinin ekoturizm açısından dış çevre analizi Tablo 4'te gösterilmiştir. İlçenin doğal sit alanlarının çevresine yapılan rekreasyon alanları (Gökpınar gölü ve Şuğul vadisi) ve tanıtımı doğa turizminin, gelişmesine yol açmıştır. Spor ve turizm ile ilgili organizasyonların işbirliği ve teknolojik olanakların artırılması, tanıtım faaliyetlerindeki artışa hizmet etmektedir. Bölgenin orman yangını ve deprem gibi doğal afetler açısından güvenliği, potansiyel riskleri azaltmaktadır. Bölgeye yakın üç havalimanının (Sivas, Kayseri ve Malatya) bulunması ve önemli bir karayolu (D-300) ağının da merkezinde yer alması erişilebilirlik açısından

olumlu bir durum olarak değerlendirilmektedir. Bölgedeki en önemli tehdit; ilçe halkının ikinci konut yapımına gitmesi ve doğal alanları tahrip etmesidir. Bunun yanı sıra ilçenin akarsu ve göllerinin ilçe halkı tarafından kontrolsüz bir şekilde kirletilmesi bu alanlarda yaşayan organizmalar için de büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

SONUÇ

Ekoturizm açısından Gürün ilçesinin potansiyelini değerlendirmek amacıyla yapılan bu çalışmada bölgenin doğal ve kültürel kaynak değerleri tanımlanmış ve SWOT Analizi yapılmıştır. Doğal kayalıklar, mağaralar, su kaynakları, flora ve fauna gibi doğal kaynak değerleri; tarihi yapılar ve höyükler gibi kültürel kaynak değerleri sıralanmıştır. Buna göre, araştırma alanının doğal ve kültürel kaynak değerleriyle zengin bir bölge olduğu görülmektedir. Karar verme ve planlama süreçlerini sistematik bir yaklaşımla destekleyen bir SWOT Analizi, faktörlerin nitelik düzeyini nicel olarak ölçemez (Kurttıla ve ark., 2000; Shinno ve ark., 2006). Bu nedenle, bu çalışmada, Gürün ilçesinin Kuvvetli ve Zayıf Yönleri, Fırsat ve Tehditleri ekoturizm açısından sıralı olmasına rağmen, bu faktörlerin öncelikleri niceliksel olarak belirlenememiştir. Önceliği sayısal olarak belirtilemese de, tüm ilgi grupları tarafından doğal kaynak varlıklarından olan doğal sit alanları Gürün ilçesinin güçlü yönlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu anlamda, bu nadir yerlerin, kalite ve nicelik açısından alan için ekoturizm çekicileri olarak değerlendirilmesi uygun olacaktır. Bunun dışında alanda bulunan kültürel varlıklardan arkeolojik sit alanları ile geleneksel konutların da ikinci derece de bir çekiciliği vardır. Özellikle geleneksel konutların eko-turistler için barındırma tesisleri olarak önemli bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Böylece, eko-turistler geleneksel ahşap mimariyi ziyaret ederken, bölgenin kültürünün göstergelerinden biri olarak

kabul edilen ve bugün halen mevcut olan kültürel miras değerlerinin de tadını çıkarabileceklerdir.

Bölgenin kaynak değerlerini gelecek kuşaklara aktarabilmek için, sürdürülebilirlik bu alanlarda yapılacak her türlü uygulamanın ilkesi olmalıdır. Bölgede yaygınlaşan kentleşme ve ikinci konut yapımının artması, kaynak değerlerini tehdit eden en önemli faktörlerdir. Bir diğer tehdit ise; akarsu ve göllerin kirlenmesi, doğal alanların ve meraların azalmasıdır. Alanda sadece doğal kaynak değerlerinin korunmasına yönelmek, ideal çözümü elde etmek için yeterli olmayacaktır. Doğal kaynak değerlerinin korunması, bu değerleri kucaklayan doğal çevre ile birlikte, Gürün ilçesinde ekoturizm için çok önemlidir. Fakat bölgede tarihi kalıntıların ve geleneksel mimarinin de aynı şekilde korunması gereklidir. Alanda bu tarihi yapıların bakımı ve onarımı için yeterli bilginin bulunmayışı, yapıların orijinallliğini bozacak eklentilerin yapılması gibi nedenler bu yapıları tehdit etmektedir. Geleneksel ve kültürel değerlerin bu tahribatı, aynı zamanda geçmişe dair bir bilginin de yok edilmesi anlamına gelmektedir. Yapılan SWOT analizinde, bölgedeki arkeolojik kalıntılar ile tarihi yapıların korunması ve bakımı için yeterli bilginin bulunmayışı, göze çarpan en önemli zayıflıklardan biridir. Son zamanlarda iç turizmin gelişmesi, ilçede festival ve etkinliklerin yapılması, bölgenin ulaşılabilir olması ve teknolojik gelişmelerin artması bölge için önemli fırsatlar sunmaktadır.

Zengin tarihsel değerleri, doğal güzellikleri ve kültürel yapısı ile Gürün ekoturizm açısından birçok alternatif sunmaktadır. Bu alternatifleri kısaca özetleyecek olursak; alanda yayla turizmi, av turizmi, foto safari, dağcılık, su sporları, mağara turizmi, kuş gözlemciliği, kamp karavan turizmi, olta balıkçılığı, atlı doğa yürüyüşü, bisiklet vb. ekoturizm faaliyetleri yapılabilir. Bu faaliyetlerin ekoturizm kapsamında değerlendirilmesi Gürün'ün her yönden gelişmesini sağlayacaktır. Özellikle tarihi Gürün konaklarının restorasyonuna, tarihi Gürün kent dokusunun

ortaya çıkarılmasına yönelik bakım ve onarımlar gerçekleştirilmeli turistlerin yöresel kültürü yaşamalarını sağlayacak otel, pansiyon gibi konaklama olanakları geliştirilmelidir. El sanatlarının ve geleneksel sanat eserlerinin değerlendirilmesi ekoturizmle mümkün olabilecektir. Ekoturizm için önemli olan otantik el sanatlarını ve kaybolmakta olan kültürel yaşamı canlandıracak eğitim programları düzenlenmeli Gürün'de yaşayanlar ve gelen yabancı konuklar için tanıtıcı faaliyetler gerçekleştirilmelidir. Gürün'ün ekoturizme konu olabilecek tarihsel, doğal, kültürel ve etnografik değerlerini ortaya çıkarmak amacıyla hatıra ve hediyelik eşyalar, turistik el sanatları ile yerel yiyecek kültürüne yönelik yatırımlar planlanmalıdır. Ekoturizm faaliyetleri sayesinde yöre halkına alternatif gelir kaynakları sunulacak ve böylece genç nüfusun dışa göçü de azalacaktır. Benzer şekilde, bölgedeki yapıların tarihlenmesi ve korunması, bölgeye ilgi duyan mimar ve sanat tarihçileri için bilimsel bir temel oluşturacağı gibi kültürel mirasın da sürdürülebilirliğine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2018; <http://gurun.gov.tr/cografi-durum>, [Erişim tarihi: 18-04-2018].
- Anonim, 2014; http://www.dogadernegi.org/userfiles/pagefiles/yayinlarimiz/09_DOGU_ANADOLU.pdf, [07-02-2014].
- Anonim, 2013; <http://www.tegerama.8k.com/tarih2.htm> [27-01-2013].
- Barkauskiene K, Snieska V, 2013. Ecotourism as an IntegralPart of Sustainable Tourism Development. *Econ. Manag.* 18, 449–456. [CrossRef]
- Briedenhann J, Wickens E, 2004. Tourism routes as a tool for the economic development of rural areas-Vibrantho peorim possible dream Tour. *Manag.*, 25, 71–79. [CrossRef].
- Boyras Z, 2003. Gürün ilçesinin coğrafyası, Fırat Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

- Bozkurt SG, 2016. Gürün (Sivas) ilçe merkezinin biyotoplarının özellikleri ve haritalanması üzerine araştırmalar, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Denizli H, 1998. Sivas tarihi ve anıtları Sivas, s. 321.
- Demir C, Çevirgen A, 2006. Ekoturizm Yönetimi. Ankara: Nobel Yayın Dağıtım, (1. Basım), s.70-71.
- Erdoğan N, 2003. Çevre ve Ekoturizm, Ankara: Erk Yayınları, s.68.
- Frochot I, 2005. A benefit segmentation of tourists in rural areas: A Scottish perspective. *Tour. Manag.*, 26, 335–346. [CrossRef].
- Günek H, 1995. Darendede ovası ve Gürün çevresinin fiziki coğrafyası, Fırat Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- Kayseri İl Meteoroloji Müdürlüğü, 2015. Gürün ilçesine ait 1964-1996 yılları iklim değerleri, KAYSERİ.
- Kurttila M, Pesonen M, Kangas J, Kajanus M, 2000. Utilizing the analytic hierarchy process AHP in SWOT analysis—A hybrid method and its application to a forest-certification case. *For. Pol. Econ.* 1, 41–52. [CrossRef].
- Neba NE, 2009. Ecological Planning and Ecotourism Development in Kimbi Game Reserve, Cameroon. *J. Hum. Ecol.* 27, 105–113.
- Ok K, 2006. İğneada'da ekoturizm planlaması için çoklu kriter aktivite seçimi, *Turk. J. Agric. For.*, 30, 153–164.
- Öz MA, 1999. Bütün yönleriyle Gürün ilçesi Gürün ilçesi tarihi. Seyhan Grafik ve Matbaa, İstanbul.
- Polat AT, 2006. Karapınar İlçesi ve Yakın Çevresi Peyzaj Özelliklerinin Ekoturizm Kullanımları Yönünden Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Konya: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.305.
- Robert GD, 2002. Strategic development and SWOT Analysis at the University of Warwick. *Eur. J.Op. Res.* 152, 631–640.
- Shinno H, Yoshioka H, Marpaung S, Hachga S, 2006. Quantative SWOT anlysis on blodal competitiveness of machine tool industry. *J. Eng. Des.* 17, 251–258. [CrossRef].
- Sungur Z, 2012. Sürdürülebilir Ekoturizmin Toplumsal Etkileri: Türkiye'den örnekler, international Conference on eurasian Economies, s.338.
- Tisdell C, 1996. Ecotourism, Economics and the Environment: Observations from China, *Journal of Travel Research*, Volume:34, Issue:4, p:11-19.
- TÜİK, 2012. Türkiye İstatistik Kurumu, 2012, Gürün ilçesi adrese dayalı nüfus kayıt sistemi veri tabanı, Ankara.
- Yücel C, 2002. Turizmde Yükselen Değer: Ekoturizm. *TÜRSAB Dergisi*, Mayıs 2002, Sayı: 219, s.1–7.
- Yıldırım T, Koçan N, 2008. Nevşehir Acıgöl Kalderası Kaleciteme ve Acıgöl Mağaralarının Jeoturizm Kapsamında Değerlendirilmesi, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2008, 45 (2): 135-143 ISSN 1018 – 8851.
- Weaver D, Opperman M, 2000. *Tourism Management*. John Wiley and Sons: Milton Kenyes, UK.
- Zorlu K, 2014. Aksaray, İhlara Vadisinde Ekoturizm, Yüksek Lisans Tezi, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Coğrafya Anabilim Dalı, s.1-25.

Evaluation of Schoolyards with Ecological Indicators: Kilis Case, Turkey

Murat YUCEKAYA¹, Ahmet Salih GUNAYDIN^{2*}, Saliha TASCIOGLU³, Demet DEMIROGLU⁴

ABSTRACT: Schoolyards are important components of open-green spaces that shape the physical structure of cities and contribute to citizens from ecological, social and cultural perspectives. These areas are potential educational environments where children and young people can develop their physical, social, emotional and mental skills, and they also act as the key actors to acquire environmental awareness. Designing these areas according to some ecological indicators to have better open-green field qualifications for school gardens in the cities and better relationships with nature is extremely important for contributing to the urban ecosystem and the multifaceted development of the users. The most important indicators are green field ratio, naturalness value of the plants used and vegetation variety. This study examines the open and green areas of 58 schools (8 kindergartens, 36 primary schools, 14 high schools) in Kilis city center within the framework of these indicators. The results show that the amount of open-green areas per person in all schools is below the standard. In the study area, primary schools have the least ratio of green areas and the least amount of green areas per person while high schools have the highest ratio of green spaces. The average naturalness score in all schools is over 60%, but vegetation diversity in schoolyards is insufficient. As a result of the study, it was determined that schoolyards in the city have deficiencies regarding their contribution to urban ecosystem, healthy development of children / young people and establishing relations with nature. So, some suggestions were produced in this context.

Key Words: Ecological indicator, Kilis. Open-green areas, Schoolyard

Okul Bahçelerinin Ekolojik Göstergelere Göre Değerlendirilmesi: Kilis Kenti Örneği

ÖZET: Hızlı kentleşme ile birlikte değişen yaşam koşulları, kent kullanıcılarını ve aynı zamanda çocukların oyun alanlarını da olumsuz etkilemektedir. Günümüzde artan yapı yoğunluğu, trafik ve kentlerdeki göç alımı ile kentlerde değişen insan profiline bağlı olarak azalan güven duygusu, okul çağındaki çocukların sokak ve çevreyle olan bağlantısını koparmıştır. Ayrıca kentlerde açık ve yeşil alanların azalması nedeniyle çocukların oyun alanları kısıtlanırken, eğitim alanları içerisinde bulunan okul bahçeleri de bu açığı kapatmak amacıyla daha fazla önem kazanmıştır. Çocukların ve gençlerin çevre bilinci kazanma noktasında da önemli aktörlerden biri olan okul bahçelerinin ekolojik bazı göstergelere göre düzenlenmesi son derece önemlidir. Bu göstergelerden en önemlileri; yeşil alan oranları, kullanılan bitkilerin doğallık değerleri ve alanlardaki bitki örtüsü çeşitliliğidir. Çalışmanın amacı Kilis kent merkezinde bulunan okul bahçelerinin söz konusu bu göstergelere göre değerlendirilmesidir. Çalışmada Kilis kent merkezinde yer alan 8 anaokulunun, 36 ilköğretim okulunun ve 14 lisenin açık ve yeşil alanları değerlendirilmiştir. Çalışma alanında yeşil alan oranı ve kişi başına düşen yeşil alan miktarının en az olduğu eğitim kurumları ilköğretimler; en fazla olduğu kurumlar ise liseler olarak belirlenmiştir. Tüm okullardaki ortalama doğallık değeri % 40'ın üzerinde olup; okul bahçelerindeki bitki örtüsü çeşitliliğinin yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ekolojik gösterge, Kilis. Açık-yeşil alanlar, Okul bahçeleri

¹ Murat YUCEKAYA (Orcid ID: 0000-0003-2072-712X), Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Landscape Architecture, Nevşehir, Turkey

² Ahmet Salih GUNAYDIN (Orcid ID: 0000-0001-5799-0445), Inonu University, Faculty of Fine Arts and Design, Department of Landscape Architecture, Malatya, Turkey

³ Saliha TASCIOGLU (Orcid ID: 0000-0002-3986-4207), Kilis 7 Aralık University, Technical Sciences Vocational High School, Program of Landscape and Ornamental Plants, Kilis, Turkey

⁴ Demet DEMIROGLU (Orcid ID: 0000-0002-3934-5319), Kilis 7 Aralık University, Faculty of Engineering-Architecture, Department of Landscape Architecture, Kilis, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ahmet Salih GÜNAYDIN, ahmetsalihgunaydin@gmail.com

INTRODUCTION

Urban open-green spaces are one of the main community lands that show and shape the physical structure of a city and are an element of balance that integrate the usage of other areas (Gül and Küçük, 2001), and these spaces make a significant contribution to residents in terms of ecological, social and cultural perspectives. They enhance social interaction and social cohesion / integrity / solidarity and strengthen the sense of community (Zhou and Rana, 2012). Green spaces, which create escape points for people to breathe in the cities that grow without an identity, can have positive effects on integration with nature, meeting active and passive recreation needs and human health (Çetinkale Demirkan, 2019). In addition, they also provide help in reducing drug use, drug addiction and crime rates in that young people spend their leisure time in the activity spaces designed for them (UN-HABITAT, 2008).

Schoolyards classified under "Semi-Private Open-Green Spaces" class (Gül and Küçük, 2001) are potential areas for providing all the benefits of the spaces outlined above. In many parts of Europe and America, schoolyards are designed in connection with urban open-green spaces.

School gardens are important environments where children can improve their physical, social, emotional and mental skills. In fact, studies show that a balanced physical activity in open air is two or three times more useful than that performed indoors (Andersen et al., 2015). It is a known fact that school-age children and young people are more interested in physical activity. In this sense, green spaces are known to promote physical activity in the school environment by facilitating open and flexible play conditions (Martensson et al., 2014). Research shows that in outdoor activities students integrate mathematics, science, grammar and other skills with their close

environments through their five senses and that they learn better (Şişman and Gültürk, 2011).

Schoolyards have great value with their outdoor environment, but they also have the quality of being an invaluable observation area for children living in limited areas and have minimal contact with nature (Gök, 2012). These areas help students have direct experiences, and develop new knowledge, skills and values besides their role in creating an experimental learning environment (Bowker and Tearle, 2007). They also help students have an idea about living organisms, plants and environment, where many physical and chemical events take place (Erdönmez, 2007). At this point, the plants in these gardens, come to fore as important living materials that offer different play opportunities and improve their creativity in a positive way as well as ensuring that children are intertwined with nature (Acar, 2003). School gardens, where children spend most of their time and are a part of school environments, can contribute to their development by creating suitable spaces for children (Çetinkale Demirkan and Sandal Erzurumlu, 2018). Bowker and Tearle (2007) emphasized that schoolyards are potential areas that help children have deeper ecological understanding and thus, enable them to approach environmental problems and solutions with greater awareness. In this sense, the experience and information that children gain by playing and participating are of great importance (Erdönmez, 2007).

In this context, the green field ratio of the schoolyards, the natural value of the vegetation species used in the gardens and vegetation variety are important in students' improving their environmental knowledge, making observations and recognizing the local plants. This study examines the schoolyards in Kilis city center within the framework of these criteria.

MATERIALS AND METHOD

The study was conducted in schoolyards in Kilis city center. Kilis is located in the southwestern part of the Gaziantep Plateau in the Southeastern Anatolia Region, extending between the Hatay-Maras direction and the Euphrates River. This geography, covering an area of 1.521

km², is between 36° north latitude and 32° east longitude, surrounded with Oğuzeli in the east, Islahiye in the west and north, Şahinbey in the north and northeast and the Syrian border in the south (Figure 1). Kilis province is located in the Mediterranean vegetation cover area according to Phytogeography (Altan, 2000).

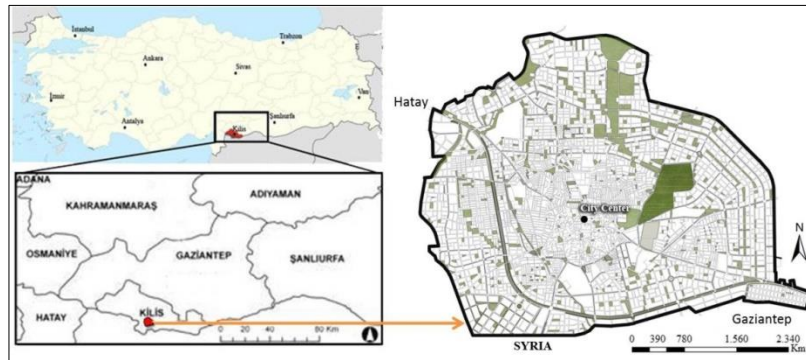


Figure 1. Geographical location of the research area

The research ground of the study is the schoolyards Kilis city. The study was carried out in 8 kindergartens, 36 elementary schools and 14 high schools in Kilis city center (Figure 2). The number of students in 58 educational institutions in Kilis city center is 24.289 (Kilis Provincial Directorate of National Education, 2017). Total educational area including building and garden areas are 342.815 m². The study consists of three stages including data collection, analysis-synthesis and evaluation stages. In the first stages of data collection, the school locations in the parcel maps were marked on the last current Kilis city map (Kilis Municipality, 2017).

In the second stage, the firm ground, building space, green area ratios and the amount of green area per student using the number of students obtained from the Provincial Directorate of National Education (Kilis Provincial Directorate of National Education, 2017) were determined. Then, the existing plant life in the

green areas in the related schoolyards was determined. To determine the local plant species in Kilis, the studies conducted by Yaltırık 1993, Ürgenç 1990 and Altan 2000 were utilized.

In the synthesis stage, the naturalness value of a given area was determined by comparing the total number of natural plants to the sum of all plants. Then, vegetation cover structural diversity (tree-shrub, shrub, ground cover and clutching-climbing plants) was determined. Since the vegetation period is active during spring and summer, the field studies were carried out at these months in 2017. In the last stage, the number of students in kindergartens, primary schools and high schools, the firm ground ratio (%), building area ratio (%), green area ratio (%), amount of green area per student (m²) and naturalness value obtained in 2nd stage (%) and vegetation diversity were tabulated and evaluated within the scope of the study.

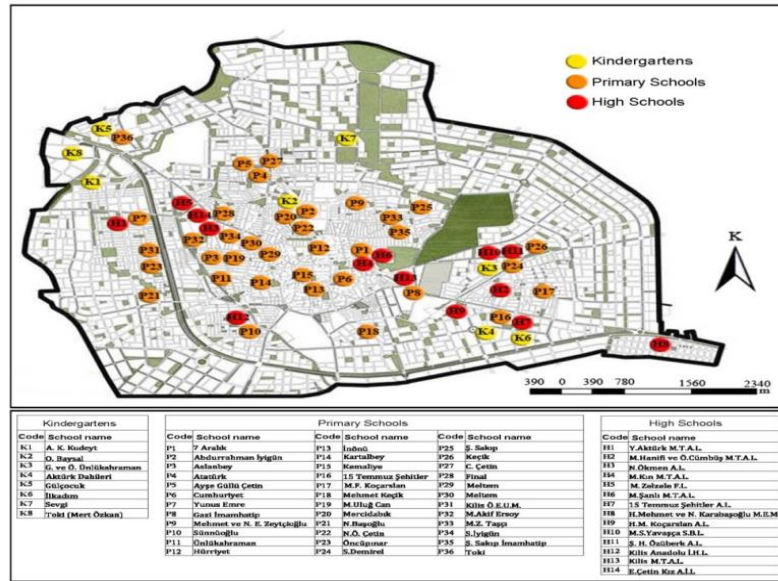


Figure 2. Schools in the research area

RESULTS AND DISCUSSION

Evaluation of Kindergartens

The green area ratio of the 8 kindergartens in which the study is conducted is 0-85.9%; and the green area per student varies between 0 and 50 m². While Aktürk (K4) and İlkadım (K6) have no green space, Atilla Kamil Kudayt Kindergarten (K1) is the one with the highest amount of green space per student. Kindergarten with the highest firm ground rate is Mert Özkan Kindergarten (K8). Aktürk Kindergarten (K4)

and İlkadım Kindergarten (K6) are formed entirely from the building space; they have no open-green space. When all kindergartens are evaluated together, the average hard-soil rate is 32.3%, the average green space rate is 28.2% and the green space per student is 9.3 m² (Table 1). The average naturalness score of kindergartens is 40.3%. Kindergarten with the highest naturalness score is Osman Baysan Kindergarten with 89.1%. Kindergartens have mainly two types of vegetation (trees and shrubs). There are no ground cover and climbing plants (Table 1).

Table 1. Evaluation of kindergarten yards

School Number	Number of Students	Building Ratio (%)	Firm Ground Ratio (%)	Firm Ground Per Student (m ²)	Green Area Ratio (%)	Green Area Per Student (m ²)	Naturalness Value (%)	Vegetation Diversity			
								V1*	V2**	V3***	V4****
K1	91	9.5	4.6	2.7	85.9	50	68	169	17	0	0
K2	114	22.6	17.4	3.4	60	11.6	89.1	141	25	0	0
K3	203	15	44.8	7.8	40.2	7	85.4	181	58	0	0
K4	14	100	0	0.0	0	0	0	0	0	0	0
K5	20	39.7	56	42.3	4.3	3.25	0	22	7	0	0
K6	15	100	0	0.0	0	0	0	0	0	0	0
K7	87	35.7	56.3	11.3	8	1.6	45.6	17	29	0	0
K8	165	47.4	44	2.0	8.6	0.69	35	11	9	0	0
TOTAL	709	46.2	27.9	8.7	25.8	9.3	40.4	541	145	0	0

*: Number of Trees-small trees, **: Number of Shrubs, ***: Number of Ground cover, ****: Number of clatching-climbing plants

Table 2. Evaluation of Primary Schools Gardens

School Number	Number of Students	Building Ratio (%)	Firm Ground Ratio (%)	Firm Ground Per Student (m ²)	Green Area Ratio (%)	Green Area Per Student (m ²)	Naturalness Value (%)	Vegetation Diversity			
								V1*	V2**	V3***	V4****
P1	332	28.1	62.5	4.5	9.4	0.67	100	70	0	0	0
P2	310	24.4	65.6	5.2	10	0.8	67.3	42	4	0	0
P3	347	34.8	34.5	2.0	30.7	1.8	92.5	54	0	0	0
P4	340	12.5	21.1	3.2	66.4	10.2	70	215	0	0	0
P5	222	18	57.6	9.4	24.4	4	81.6	96	2	0	0
P6	387	28.4	47.3	3.9	24.3	2	96	75	0	0	0
P7	897	7	43.3	4.1	49.7	4.7	88.8	270	34	0	0
P8	368	19.3	63.4	6.2	17.3	1.7	84.7	99	32	0	0
P9	414	16.5	80	11.4	3.5	0.5	68	44	0	0	0
P10	129	15	33.5	3.3	51.5	5	98.6	181	173	0	0
P11	203	27.7	34.3	7.4	38	8.2	88.8	196	0	0	0
P12	723	34.1	54.9	2.9	11	0.59	59	78	17	0	0
P13	398	34.8	49.4	1.6	15.8	0.5	80	30	12	0	0
P14	719	39	46	2.5	15	0.8	70.1	53	34	0	0
P15	172	21.3	68	4.4	10.7	0.7	3.1	29	0	0	0
P16	1488	13.9	55.5	3.8	30.6	2.1	74.1	323	122	0	0
P17	545	20.2	57.1	3.3	22.7	1.3	100	151	0	0	0
P18	205	13.8	22.4	4.8	63.8	13.7	92.1	286	31	0	0
P19	903	24.6	52	3.8	23.3	1.7	82.2	113	22	0	0
P20	605	9.8	48.1	9.1	42.1	8	86.7	248	84	0	0
P21	542	14	40	3.2	46	3.7	91.3	161	0	0	0
P22	271	16	32.1	4.6	51.9	7.4	84.2	160	14	0	0
P23	157	17.3	32	8.0	50.7	12.7	79	81	0	0	0
P24	1095	16.8	45.4	5.9	37.8	4.9	87.6	495	64	0	0
P25	305	28.7	66.6	7.1	4.7	0.5	90.4	63	0	0	0
P26	388	18.4	50	4.1	31.6	2.6	82	286	31	0	0
P27	190	10	34.3	10.7	55.7	17.3	96.6	236	5	0	0
P28	194	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P29	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P30	81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P31	71	36	46.9	31.5	17.1	11.5	80	40	27	0	0
P32	768	17.5	78.4	5.7	4.1	0.3	15.6	21	11	0	0
P33	409	35.5	60	2.7	4.5	0.2	16.6	0	14	0	0
P34	395	24.7	61.4	6.6	13.9	1.5	98.8	116	47	0	0
P35	97	28.5	61.7	25.8	9.8	4.1	52.7	36	6	0	0
P36	1273	27.7	50.9	2.1	21.4	0.9	11.4	72	51	0	0
TOTAL	16015	20.4	46.0	6	25.3	3.8	68.6	4420	837	0	0

*: Number of Trees-small trees, **: Number of Shrubs, ***: Number of Ground cover, Number of clutching-climbing plants

Evaluation of Primary Schools

The total green space ratio of 36 primary schools is between 0.4-66.4%; the firm ground ratio is between 0% and 80%. The school with the

highest green space rate is Atatürk Secondary School (P14); the school with the highest level of firm ground is Hacı Mehmet and Nimet Erman Zeytçioğlu Primary School (I9). The number of

schools with a firm ground rate above 50% or more is 17. There are no open-green spaces in 3 primary schools. These schools are Meltem Primary School (P28), Final (P29) and Meltem Secondary School (P30). The amount of green space per student in primary schools varies between 0-17.3 m². While the amount of green space per student in 14 schools is less than 1 m², Cemil Çetin Primary School (P27) has the highest score per student. When all primary schools are evaluated together, the average firm ground rate is 46%, the green area rate is 25.3%, the amount of green area per student is 3.8 m² (Table 2).

The average naturalness value of primary schools was determined to be 68.6%. The school with the highest naturalness score is 7 Aralık Primary School (P1) with a rate of 100%. Two types of vegetation (trees and shrubs) have been identified in primary schools. They have no ground cover and climbing plants (Table 2).

Evaluation of High Schools

The firm ground ratio of the 14 high schools is 18.4%-62%; green area ratio varies between

12.7% and 74.2%. The high school with the highest level of firm ground is H. Mehmet and N. Karabaşoğlu High School (H8); the school with the highest rate of green areas is 15 Temmuz Şehitler Anatolian High School (H7). The green space per student in high schools varies between 1.6m² and 49.5m². The school with the lowest score is H. Mehmet and N.Karabaşoğlu High School (H8), and the one with the highest score is N. Ökmen Anatolian High School (H3). When all high schools are evaluated together, firm ground rate average is 37.5%; green field average is 45.4%; green space per student is 12.5 m².

The average naturalness value of the high schools in the research area is 78%; the school with highest naturalness score is N. Ökmen Anatolian Teacher High School (H3) with 96.5% and lowest score Yaşar Aktürk Vocational and Technical Anatolian High School (H1) with 30%. Two types of vegetation were used in high schools (Table 3).

Table 3. Evaluation of High School Gardens

School Number	Number of Students	Building Firm Ground Ratio (%)	Firm Ground Ratio (%)	Firm Ground Per Student (m ²)	Green Area Ratio (%)	Green Area Per Student (m ²)	Naturalness Value (%)	Vegetation Diversity			
								V1*	V2**	V3***	V4****
H1	306	13.3	49.8	10.5	36.9	7.8	30	111	24	0	3
H2	465	6.9	21.7	3.6	71.4	11.7	90	276	35	0	0
H3	669	15.6	19.1	14.5	65.3	49.5	96.5	1888	41	0	0
H4	723	28.4	34.5	3.3	37.1	3.6	75	476	127	0	0
H5	279	16.5	47.3	17.4	36.2	13.3	75.1	365	85	0	0
H6	310	27.6	50	8.7	22.4	3.9	94.4	88	24	0	0
H7	700	7.4	18.4	2.4	74.2	9.8	87.2	395	58	0	0
H8	272	25.3	62	7.8	12.7	1.6	95	158	0	0	0
H9	591	14.5	30.4	4.2	55.1	7.6	79.3	177	2	0	0
H10	231	18.2	31.3	21.6	50.5	34.8	58.6	174	75	0	0
H11	621	12.8	54.9	12.6	32.3	7.44	65.7	246	37	0	0
H12	678	12.6	19.9	3.0	67.5	10.1	91.6	669	81	0	0
H13	1120	32.1	53.4	10.7	14.5	2.9	75.9	148	18	0	0
H14	600	8.5	32.5	5.9	59	10.8	77.1	242	42	0	0
TOTAL	7565	17.1	37.5	9	45.4	12.5	78.0	5413	649	0	3

*: Number of Trees-small trees, **: Number of Shrubs, ***: Number of Ground cover, ****: Number of clutching-climbing plants

The studies conducted in our country on school yards (Aksu and Demirel, 2011; Muhacir and Özalp, 2011; Özdemir, 2011; Şişman and Gültürk, 2011; Karadağ et.al. 2012, Karakaya and Kiper, 2013; Vural and Yılmaz, 2018) focus primarily on primary school schoolyards. In addition, structural design elements and space usage of the schools were examined from the point of landscape design. In this study, the gardens of all schools (8 kindergartens, 36 primary schools and 14 high schools) in Kilis city center were investigated in terms of plant design elements. Thus, it is unique compared to other studies from this perspective

The space size and standards per person to be employed in educational institutions during zoning work in Turkey are determined in accordance with "Code on Construction of Spatial Plans" dated May 17, 2017 issued based on Zoning Law No 3194. According to this regulation, though there might be certain changes based on population size, while an average of 0.5 m² - 0.8 m²/person is suggested for kindergartens and 2 m²/person for primary, secondary and high schools, approximately 1500-4000 m² space is allocated for kindergartens, 5000-8000 m² for primary schools, 5000-10000 m² for secondary schools and 6000-10000 m² for high schools (Anonymous, 2017). These amounts are well below the recommended 25 m²/person standard (Kelkit and Özel, 2003) ideal for schoolyards. As a matter of fact, the contribution of schoolyards to child development and education has led schoolyards to have important design principles in various countries in the world. For instance, 40 m² space per student is allocated in Bulgaria, 30 m² in Germany, 25 m² in the UK, 20 m² in the US, 16 m² in Poland, and 15 m² in France and China (Özyaba, 1998). In the study, green space per person is 9.3 m² in kindergartens; 3.8 m² in primary schools; 12.5 m² in high schools. The

amount of firm ground per person is 8.7 m² in kindergartens; 6m² in primary schools, 9 m² in high schools. These findings inform us that the amount of green space per student is 18 m², 9.8 m² in primary schools, 21.5 m² in high schools, which are insufficient.

In addition to schools' having insufficient open-green areas in the study area, they also have qualitative problems. In parallel researches conducted in our country (Gül and Küçük (2001; Algan and Uslu (2009); Kelkit and Özel (2003); Aksu and Demirel (2011); Muhacir and Özalp (2011); Özdemir (2011); Şişman and Gültürk (2011); Karadağ et al., 2012; Karakaya and Kiper, 2013; Vural and Yılmaz, 2018), most of the garden areas of the schools in the city have concrete or asphalt surfaces. The schoolyards in question are insufficient at the level of structural and landscape-planting designs and consist of spaces with monotonous appearance. Çukur (2011) emphasized that the 0-6 age range, which is expressed as pre-school early childhood stage, acts as the most important building block for individual in becoming a healthy adult in the future and that the characteristic traits gained in this period are carried to the next stage of childhood and they contribute positively to personality formation. Çukur and Özgüner (2008) stated that nature consciousness and education should be conveyed to children through the use of natural elements and places in childhood and they need to cover 0-12 age range, especially early childhood periods. Therefore, kindergarten and primary school schoolyards should be viewed as educational places rather than as places that children spend their free times during the breaks, and the tools to be developed should support this kind of nature education. The places must be designed where the most natural learning environments are created by increasing the quality of life of a child, and where they can test what they

have seen and heard and reinforce what they have learned in order to support activities that are essential for the social, emotional, cognitive, physical development and education of children. Natural elements such as trees and shrubs, herbaceous plants, lawns, flowers with vivid color, soil ground, tree stumps, rock fragments, sand and water should be used in these areas, and environmental education programs such as plant production, pet feeding, vegetable and fruit cultivation should be supported.

The amount of open-green space and their naturalness score and vegetation diversity per person in high schools in the research area are relatively higher than the other educational levels. However, it has been observed that these areas are not regulated within the framework of principles that will promote young people's physical abilities, education and training, social communication skills and health. Planning the recreational activities in high school gardens within the framework of these principles and reflecting these principles on the design is extremely important. Studies show that drug use is directly affected by how individuals make use of their free time. In a quasi-experimental study with a control group that observed a 12-year change of participants in Iceland, it was stated that planned leisure activities had a positive effect on young people and they decreased number of bad habits (Ertüzün et al., 2016).

When the vegetation diversity structure of the research areas is taken into consideration, it is seen that trees are mostly used while bushes, ground cover and climbers are not used that much. In addition, it is observed that the plants belonging to the same species are used quite frequently in the research area. These species are *Pinus brutia*, *Robinia pseudoacacia*, *Cupressus sempervirens* and *Thuja orientalis*. Since each species will need different types and forms of vegetation for

housing, nutrition and breeding, the variety of vegetation structure in these areas is not capable of meeting all these needs of different living species. Thus, vegetation diversity to be formed in schoolyards will let one observe seasonal transitions and different species.

In recent years, especially in Europe and North America professionals working in the field of landscape design, are conducting researches that support habitat diversity and nature-based practices especially in the studies on schoolyards and playgrounds within the framework of ecological principles to increase the diversity of habitat and practices in support of using methods close to nature (Çukur and Özgüner, 2008). The benefits (educational, social, physical, and cultural) of schoolyard designs that include ecological diversity and wildlife have been documented in many studies (Louv, 2010). Therefore, the use local natural plants such as *Pistacia terebinthus*, *Pistacia lentiscus*, *Cotinus coggygria*, *Rhus coriaria*, *Quercus coccifera*, *Cistus* sp., *Arbutus andrachne*, *Arbutus unedo*, *Laurus nobilis*, *Rosmarinus officinalis*, *Ceratonia siliqua*, *Paliurus spina-christi*, *Crataegus* sp. should be increased in schoolyards designs. Thus, the chance of students to observe local plant and animal species on site will be increased. In addition, natural diversity can improve children's ability to form shape, color, dimension perception, and to form relationship between objects. Children will be able to gain awareness about the nature of their existence through observation of nature and comprehend the order of nature (Çukur, 2011). This way, a living environment will be created for different species in the areas; urban biodiversity, which is a high ecological quality indicator in the city, will increase.

CONCLUSIONS

As a result, the multi-faceted contributions of the schoolyards to the city and the children have been revealed through scientific research. In order to increase these contributions, sufficient open-green areas should be allocated in the zoning plans by taking the needs of educational institutions and the group of students served into account, and these areas should be associated with other open and green areas in the city in zoning plans. The structural and landscape-planting designs of the schoolyards should be done based on the urban ecosystem and the educational, mental, social and physical development of children. In this context, this issue should be dealt with the professionals from the field of child education, development, planners and designers. In order to improve the existing schools within this framework, Provincial National Education Directorates, students, parents, working groups including landscape architects should come together to establish and implement structural and vegetative landscape projects within the framework of related standards.

REFERENCES

- Acar H, 2003. Çocuk Oyun Alanlarında Kullanıcıların Bitki Tercihlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma: Trabzon Kenti Örneği. Karadeniz Technical University Institute of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed)
- Aksu ÖV, Demirel Ö, 2011. Trabzon Kenti İlköğretim Okul Bahçelerinde Tasarım ve Alan Kullanımları. Süleyman Demirel University Journal of Forest Faculty. 12:40-46.
- Algan H, Uslu C, 2011. İlköğretim Okul Bahçelerinin Tasarlanmasına Paydaş Katılımı: Adana Örneği. Akdeniz University Journal of Agricultural Faculty, 22(2): 129–140. Antalya.
- Altan T, 2000. Doğal Bitki Örtüsü. Cukurova University Agricultural Faculty General Publication No: 235, pp. 73-141, Adana-Turkey.
- Anonymous 2017. T.C. Official Gazette, No: 30069. Mekânsal Planlar Yapım Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2017.
- Andersen HB, Klinker CD, Toftager M, Pavlowski CS, Schipperijn J, 2015. Objectively Measured Differences in Physical Activity in Five Types of Schoolyard Area. Landscape and Urban Planning, 134: 83-92.
- Bowker R. Tearle P, 2007. Gardening as a learning environment: A study of children's perceptions and understanding of school gardens as part of an international project. Learning Environment Research, 10: 83-100.
- Çetinkale Demirkan, G., 2019. İyileştirici bahçeler ve tasarım kriterlerinin değerlendirilmesi. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(1): 148-151
- Çetinkale Demirkan, G., Sandal Erzurumlu, G., 2018. Niğde İlindeki İlkokul Bahçelerinin Değerlendirilmesi. II. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi, Bildiri Kitabı, Mimarlık, Planlama ve Tasarım, Akademisyen Kitapevi. ISBN: 978-605-258-096-7
- Çukur D, Özgüner H, 2008. Kentsel Alanda Çocuklara Doğa Bilinci Kazandırmada Oyun Mekanı Tasarımının Rolü. Süleyman Demirel University Journal of Forest Faculty. 2: 177-187.
- Çukur D, 2011. Okul Öncesi Çocukluk Döneminde Sağlıklı Gelişimi Destekleyici Dış Mekan Tasarımı Süleyman Demirel University Journal of Forest Faculty. 12: 70-76
- Erdönmez İMÖ, 2007. İlköğretim Okul Bahçelerinde Peyzaj Tasarım Normları, Istanbul University Journal of Forest Faculty, 57 (1): 108-120.
- Ertüzün E, Uyaroğlu AK, Demirel B, Kocak E, 2016. Boş Zaman Aktivitelerinin Madde Bağımlılığı Sürecindeki Rolüne İlişkin Nitel Bir Çalışma. Hacettepe Journal of Sport Sciences, 27 (2): 49-58.
- Gök AZ, 2012. İlköğretim Okul Bahçelerinin Öğrencilerin Tercihleri Ve Doğa Bilinci Gelişimini Destekleyici Yaklaşımlar Doğrultusunda Tasarımı: Isparta Kenti Örneği. Süleyman Demirel University Institute of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed)

- Gül A, Küçük V, 2001. Kentsel Açık-Yeşil Alanlar ve Isparta Kenti Örneğinde İrdelenmesi. Süleyman Demirel University Journal of Forest Faculty. A (2): 27-48.
- Karadağ AA, Mutlu S, Sayın Ş, 2012. Okul bahçelerinin oyun alanı olarak değeri: Düzce kenti örneği. Düzce University Journal of Forest Faculty, 8 (2): 45-56.
- Karakaya B, Kiper T, 2013. Edirne kent merkezindeki bazı ilköğretim okul bahçelerinin peyzaj tasarım ilkeleri açısından mevcut durumunun belirlenmesi. Journal of Tekirdağ Agricultural Faculty, 10 (1): 59-71.
- Kelkit A, Özel AE, 2003. A research on the determination of physical planning of school gardens in Çanakkale city. Pakistan Journal of Applied Sciences, 3 (4): 240-246.
- Louv R, 2010. Last Child in The Woods, (Translation: Ceyhan Temürcü), Tübitak Publications. Ankara-Turkey
- Kilis Municipality, 2017. 1/5000 scaled based map (2017) of Kilis Municipality. Directorate of Reconstruction and Urbanization of Kilis Municipality. Kilis.
- Kilis Provincial Directorate of National Education, 2017. Number of students in educational institutions in Kilis city center in 2017
- Martensson F, Jansson M, Johansson M, Raustorp A, Kylin M, Boldemann C, 2014. The Role of Greenery for Physical Activity Play at School Grounds. Urban Forestry and Urban Greening, 13 (1): 103-113.
- Muhacir AES, Özalp YA, 2011. Artvin kenti ilköğretim okul bahçelerinin nitelik ve niceliksel durumunun coğrafi bilgi sistemleri kullanılarak belirlenmesi. Artvin Çoruh University Journal of Forest Faculty, 12 (2): 172-184.
- Özyaba M, 1998. İlköğretim Okulları Açık Alan Tasarım İlkeleri ve Standartlarının Tespiti: Trabzon'da Bir Örnek Çalışma. Karadeniz Technical University Publications, Trabzon-Turkey.
- Özdemir A, 2011. Okul Bahçesi Peyzaj Tasarım Anlayışındaki Değişim Ve Bu Değişimin Uygulamaya Yansımalarının Bartın Kenti Örneğinde İrdelenmesi. Bartın University Journal of Forest Faculty, 13 (19): 41-51
- Şişman EE, Gültürk P, 2011. İlköğretim Okul Bahçelerinin Peyzaj Planlama ve Tasarım İlkeleri Açısından İncelenmesi: Tekirdağ Örneği. Journal of Tekirdağ Agricultural Faculty, 8 (3): 53-60.
- UN-HABITAT, 2008. State of the World's Cities 2008/2009. London, UK: United Nations Human Settlements Programme. [http://www.unhabitat.org/jo/en/inp/Upload/105056 Cover%20page.pdf](http://www.unhabitat.org/jo/en/inp/Upload/105056%20Cover%20page.pdf). (Date of access: 26 November 2018)
- Ürgeç S, 1990. Genel Plantasyon ve Ağaçlandırma Tekniği. İstanbul University Publication No: 35, pp. 502-503, İstanbul-Turkey.
- Vural H, Yılmaz S, 2018. Erzurum Kenti Okul Bahçelerinin Fiziki Yeterlilikleri. Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences, 5 (2): 109-120.
- Yaltırık F, 1993. Dendroloji II, Angiospermae (Kapalı Tohumlular) Chapter I. 2. Printing. İstanbul University Faculty of Forest Publication No: 420, İstanbul University Publication No: 3767, p: 256, İstanbul-Turkey
- Zhou X, Rana MP, 2012. Social benefits of urban green space A conceptual framework of valuation and accessibility measurements, Management of Environmental Quality: An International Journal, 23 (2): 173-189.

Su Sıcaklığının *Tubifex tubifex* (Müller, 1774)'in Yaşama Oranı Üzerine Etkisi

Pınar ÇELİK^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, akvaryum balıklarının beslenmesinde canlı yem olarak kullanılan *Tubifex tubifex*'in hayatta kalma oranı ile su sıcaklığı arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla, *T. tubifex* kurtları 60 gün süresince 8 farklı su sıcaklığında (14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 ve 28°C) tutulmuştur. Her biri 3 tekerrürlü, 8 grup şeklinde yürütülen çalışmada, deneme başı canlı sayıları ile deneme sonu canlı sayıları kıyaslanmıştır. Çalışmada su sıcaklığının *T. tubifex*' in yaşama oranını önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir ($p<0.05$). Sonuç olarak, bu çalışma 18°C ile 24°C arasındaki sıcaklıkların *T. tubifex* yetiştiriciliğinde en uygun sıcaklıklar olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Tubifex tubifex*, canlı yem, sıcaklık, yaşama oranı, akvaryum

The Effect of Temperature on the Survival Rate of *Tubifex tubitex* (Müller, 1774)

ABSTRACT: In this study, the relationship between water temperature and the survival rate of *Tubifex tubifex* used as a live feed for aquarium fish was investigated. *T. tubifex* worms were cultured at 8 different water temperatures (14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 and 28°C) during 60 days. The experiment was repeated three times with these 8 different temperatures, and initial and final numbers of living organisms were compared. In the study, it was determined that water temperature affected significantly survival rate of *T. tubifex* ($p<0.05$). In conclusion, this paper revealed that the temperature between the range of 18°C and 24°C is more practicable for further aquaculture studies on *T. tubifex*.

Key Words: *Tubifex tubifex*, live feed, temperature, survival rate, aquarium

¹ Pınar ÇELİK (Orcid ID: 0000-0002-4417-3574), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Fakültesi, Yetiştiricilik Bölümü Terzioğlu Kampüsü, Çanakkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Pınar ÇELİK, e-mail: pinarcelik@comu.edu.tr

GİRİŞ

Dünya genelinde yaklaşık 210 ülkede, insanların rağbet gösterdiği popüler bir uğraşı olan akvaryum hobisi, pek çok ülkede fotoğrafçılıktan sonra ikinci sırada yer almaktadır (Çelik ve ark., 2014; Hekimoğlu 2006). Akvaryum sektörü, evcil hayvanlar sektörü ile birlikte dünya genelinde ilgi görmeye ve büyümeye devam eden önemli bir ticaret alanıdır (Hekimoğlu, 2006; Erdoğan ve Ölmez, 2009; Gümüş ve ark., 2014). Yaklaşık 5300 tatlı su balığı ve 1802 civarında deniz balığı türünü içine alan akvaryum sektörünün küresel ticaret değerinin 15-30 milyar \$ civarında olduğu tahmin edilmektedir (Penning ve ark., 2009; Hensen ve ark., 2010; Rhyne ve ark., 2012; Raghavan ve ark., 2013). Son 20 yılın verilerine bakıldığında bu değer her yıl biraz daha arttığını görmek mümkündür. Akvaryum sektörü, sadece süs balığı ticaretinden ibaret değildir. Aynı zamanda, akvaryumlarda kullanılan her türlü malzemenin ticaretini de kapsamaktadır (kum, su bitkisi, motor, dekor, cam, mobilya, kuru yem ve canlı yem vs.). İhtiyacı önemli bir payı oluşturmaktadır. Bu materyallerin içerisinde canlı yemlerin yeri ayrıdır. Akvaryum hobisi ile ilgilenen insanların önemli bir kısmı balık üretmeye merak salmışlardır. Pek çok balık türünü üretebilmek ve üretilen yavrularını daha iyi büyütebilmek içinde anaçları ve yavruları canlı yem ile besleme gerekliliği vardır. Bu yüzden gerek profesyonel üreticiler gerekse üretim yapan hobiciler daha verimli sonuç elde etmek için canlı yem kullanmak zorundadırlar. Anaçlardan daha çok ve daha sağlıklı yavru alabilmek için ve yüksek yaşama oranına sahip balıklar üretebilmek için canlı yemler önemlidir. Dolayısıyla dünya çapında yaygın olan akvaryum balıkları yetiştiriciliğinde canlı yem kültürünün ayrı bir önemi vardır. Balık beslemede yaygın olarak kullanılan *Artemia salina*, su piresi (*Daphnia pulex*, *Daphnia magna*), grindal kurt (*Enchytraeus buchholzi*), beyaz kurt (*Enchytraeus albidus*) vs. gibi pek çok canlı yem

türü vardır. Ancak tüm bu yem türleri içerisinde *Tubifex tubifex*'in önemi biraz daha fazladır. Dünya çapında geniş bir çevre toleransına sahip *T. tubifex*, *Oligochaeta* alt sınıfında yer alan bir tatlı su solucanı türüdür (Oplinger ve ark., 2011). İçermiş olduğu ω -3 ve ω -6 serisi yağ asitleri, esansiyel aminoasit ve karotenoid pigmentleri dolayısıyla, özellikle tatlı su akvaryum balıklarının beslenmelerinde ihtiyaç duydukları besin maddeleri bakımından zengin bir protein kaynağıdır (Yanar ve ark., 2003). Ayrıca zengin besinsel niteliklerine ek olarak ince, uzun formları nedeniyle farklı büyüklükteki balıklar tarafından kolayca yenilmesi *T. tubifex*'i önemli kılan diğer özelliklerdendir. Değişken çevre koşullarına da oldukça dayanıklı bir canlı olan *T. tubifex* farklı sıcaklık, oksijen, pH değerlerinde ve farklı sediment yapılarından oluşan ortamlarda rahatlıkla yaşamını sürdürebilmektedir (Begum ve ark., 2014). Ayrıca *T. tubifex*'in üreme döngüsü kısa olup, birim zamanda yüksek üreme verimine sahiptir (Kaster, 1980). Bu özelliklere ek olarak, üretim maliyetleri de diğer canlı yemlere oranla oldukça düşüktür. Ülkemizde kontrollü şartlarda *T. tubifex* yetiştiriciliği yapılmamaktadır. Piyasaya sunulan bu tür tamamen doğadan toplama yöntemiyle elde edilmektedir. Türkiye'de *T. tubifex*'lerin doğal yaşam alanları kanalizasyon suları, mezbaha atıklarının boşaltıldığı küçük su birikintileri, kirlilik oranı yüksek dere ve çaylar gibi hastalık yapıcı etmenlerin yoğun olduğu sağlıksız ortamlardan ibarettir. Bütün riskler göz ardı edilip bu kötü ortam şartlarından toplanan kurtlar piyasaya sürülmektedir. Olumsuz toplama şartlarına rağmen bu ürüne gerek üreticiler gerekse hobicilerin oldukça yüksek oranda rağbet ettiği görülmektedir. Bundan dolayı piyasaya daha sağlıklı bir ürün sunabilmek amacıyla, kontrollü şartlarda yoğun *T. tubifex* yetiştiricilik faaliyetlerinin başlatılması ihtiyacı doğmaktadır. Bu konuyla alakalı dünya ve Türkiye'de yayınlanan bilimsel çalışma sayısı da oldukça sınırlıdır. *T. tubifex* kurtlarının kontrollü şartlarda üretiminin yapılabilmesi için türe uygun

yetiştiricilik şartlarının da belirlenmesi gerekmektedir. Su ürünleri yetiştiriciliğinde bir canlı türünün kontrollü şartlarda yetiştirilebilmesi için biyolojik ve çevresel pek çok faktörün türe uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Yetiştirilmek istenen türün beslenme, büyüme ve üremesi için ihtiyaç duyduğu biyolojik ve çevresel şartların tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaca uygun olarak bu çalışmada da *T. tubifex* 'in yetiştirilebilmesi için uygun su sıcaklığının tespitine yönelik bir deney yapılmıştır. Sucul bir canlının yetiştiricilik şartlarının belirlenmesinde yapılması gereken ilk denemelerden biri, canlının tercih ettiği uygun sıcaklık aralığının bulunması gelmektedir. Bunun dışında beslenme şekli, saklanma, akıntı, oksijen, pH, stok yoğunluğu, su derinliği, besin miktarı, besin türü, tank şekli, tank rengi, fotoperiyot vs. gibi yetiştiricilik için önemli olan daha pek çok faktörün uygun aralıklarının denemelerle tespit edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada *T. tubifex* türünün yetiştiriciliği için en uygun su sıcaklık aralığını tespit etmek için bir deneme yapılmıştır. Sekiz farklı su sıcaklığında tutulan *T. tubifex*'lerin yaşama oranları üreme performansları gözlemlenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Canlı Materyal Temini

Eskişehir Porsuk Çayı'ndan toplatılan *T. tubifex* 'ler doğal çamurundan arındırıldıktan sonra aynı günün gecesi Çanakkale'deki laboratuvara transfer edilmiştir. Doğadan gelen kurtların adaptasyonu ve üzerinde barındırdıkları çamurdan uzaklaştırılması için 15 günlük bir karantina uygulanmıştır. Karantina uygulaması deneme bölümden başka ayrı bir bölümde yapılmıştır.

Denemenin Kurulması

Farklı su sıcaklıklarının *T. tubifex*'in hayatta kalma oranı üzerine etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, kurtlar 60 gün boyunca, 3 tekerrürlü olarak 8 farklı su sıcaklığında (14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28°C) tutulmuşlardır. Su sıcaklığını ayarlamakta akvaryum tipi soğutucu (Resun,

CL-650,Çin) ve ısıtıcılar (Atman, BT-100W, Çin) kullanılmıştır. Her bir sistemde 100'er litrelik 4 adet akvaryum, 1 adet 100 litrelik filtreden istifade edilmiştir. Biyolojik filtre malzemesi olarak sünger ve biyolojik toplar kullanılmıştır. Her bir deneme düzeneğinde haftalık periyodlarda, yaklaşık %20-30 seviyelerinde su değişimi yapılmıştır. Sıcaklık denemesine geçilmeden önce adaptasyon tanklarında kademeli olarak sıcaklıklar ayarlanmıştır. Kurtlar birkaç gün denemeye alınacakları sıcaklık seviyelerinde tutulmuşlardır. Laboratuvara ve farklı sıcaklıklara alıştıran kurtlar deneme tanklarına alınmışlardır. Her bir tekerrür grubuna 20'ser adet rastgele seçilmiş ergin sağlıklı kurt stoklanmış ve bunların yaşama oranları karşılaştırılmıştır. Kurtlar 8 farklı su sıcaklığında (14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28°C), günlük ticari balık yemi ile beslenmeye başlanmıştır. Her bir deneme grubuna günde iki defa 0.25 gr Tetramin pul yem verilmiştir. Zemin olarak organik maddece zengin ve kurtların rahatça içinde barınabilecekleri çamurumsu yapıda sediment kullanılmıştır. Bu zemin materyali bir alabalık çiftliğinin çıkış suyunun çökteldiği havuzdan alınmıştır. Su kalite parametreleri günlük olarak takip edilmiştir. Çözünmüş oksijen konsantrasyon değerleri ve pH değerlerinin ölçümünde YSI çoklu ölçüm cihazından (YSI, Operations Manual Ecosense DO200A, USA) yararlanılmıştır.

İstatistiksel Analizler

Farklı sıcaklıklardan elde edilen verilerin karşılaştırılması için tek yönlü varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Veriler varyans analizine uygun hale getirebilmek için logaritmik transformasyon yapılmıştır. Varyansların homojenliğini sağlamak için nonparametrik testlerden Kruskal-wallis uygulanmıştır. İkili karşılaştırmalar için parametrik olmayan testlerden Mann Whitney U testi kullanılmıştır. İstatistiki uygulamalar SPSS (SPSS V 25.0 IBM Corp, 2017) paket programında yapılmıştır.

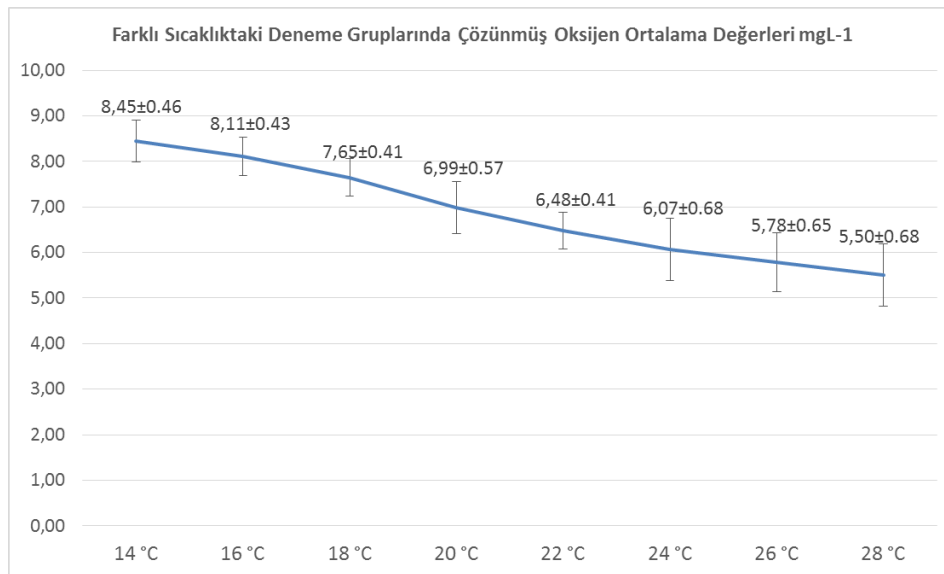
BULGULAR ve TARTIŞMA -

Su Kalitesi Bulguları

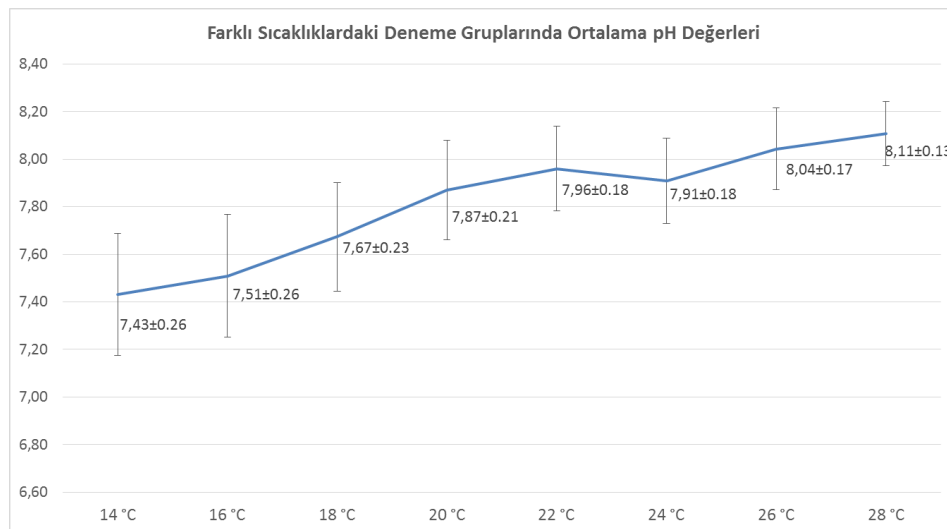
Altmış gün boyunca takip edilen su kalitesi parametrelerine göre, su sıcaklığı arttıkça çözülmüş oksijen konsantrasyonu ortalama değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir (Şekil 1). 14 °C'de ortalama oksijen değeri $8.45 \pm 0.46 \text{ mgL}^{-1}$ bulunurken 28 °C'de $5.50 \pm 0.68 \text{ mgL}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir.

Farklı su sıcaklıklarında oksijen ve pH

seviyelerindeki seyir şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir. Su sıcaklığındaki farklılık oksijen seviyesinde de farklılığa neden olduğu gibi pH seviyesinde de farklılığa neden olmuştur (Şekil 2). Su sıcaklığı arttıkça pH seviyesi de artmıştır. PH değerindeki 0.5 puanlık değer artışı önemli değilmiş gibi gözükse de, bu değişim sudaki NO_2^- , NO_3^- ve H_3/NH_4^+ gibi hayati derecede önemli diğer parametreleri de etkileyebileceği bilinen bir teorik bilgidir.



Şekil 1. Farklı su sıcaklığı gruplarında, deneme süresince ölçülen çözülmüş oksijen değerleri.



Şekil 2. Farklı su sıcaklığı gruplarında, deneme süresince ölçülen pH değerlerinin ortalaması, minimum ve maksimum seviyeleri.

Farklı sıcaklıklarda tutulan kurtların deneme akvaryumlarındaki pH değeri minimum 14°C'lik tankta 7.4 ± 0.26 ölçülürken maksimum 26°C'lik tankta 8.04 ± 0.17 civarında ölçülmüştür (Şekil 2). Tüm deneme gruplarındaki pH'ın bu değerler arasında olduğu tespit edilmiştir. Su sıcaklıkları ile ölçülen bu iki parametrenin (çözünmüş oksijen ve pH) arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmüştür ($p \leq 0.05$).

Hayatta Kalma Bulguları

Denemenin sonunda gruplardaki canlı sayısı ve ortalamaları çizelge 1 sunulmuştur. Bu sonuçlara göre *T. tubifex* kurtlarının 14°C ile 28°C arasındaki su sıcaklık aralıklarında rahatlıkla yaşayabildikleri hatta üreyebildikleri gözlenmiştir. Deneme başı ve deneme sonunda elde edilen bulguların ortalamaları ve standart hataları çizelge 1'de sunulurken, ortalama verilere göre; 24°C ve 28°C gruplarının diğerlerinden daha iyi olduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 1' deki ortalama ağırlıklı verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna göre; veriler varyans analizi varsayımlarını sağlayamadığı için logaritmik transformasyon uygulanmıştır. Transformasyon sonucu varsayımlardan varyansların homojenliği sağlanamadığı için nonparametrik testlere geçilmiştir. 8 grup olması sebebiyle Kruskal-wallis testi uygulanmıştır. Analiz sonucuna göre; gruplar arası fark istatistiksel olarak anlamlı değildir, sonucu çıkmıştır ($p > 0.05$). Bu verilere bakıldığında farklılığın özellikle 24°C' de diğerlerinden sayısal olarak fazla gözükmesi sebebiyle ikili karşılaştırma ile farklılığın olup olmadığı araştırılmıştır. Kruskal-wallis de anlamlı bir sonuç çıkmamasının sebebi olarak veri seti dengeli olmasına rağmen veri setinin büyüklüğünün yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, ikili karşılaştırma için parametrik olmayan testlerden Mann Whithney U testi kullanılmıştır. Buna göre grupların arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) olduğu görülmüştür

(Çizelge 1). Sıcaklık gruplarının birbirleri ile olan karşılaştırmalarına bakıldığında, yakın sıcaklık değerlerinin arasında bile çok büyük farklılıkların olduğu görülmüştür. Örneğin; 22, 24, 26 ve 28 °C sıcaklık gruplarında elde edilen deneme sonu canlı sayılarına bakıldığında, gruplar arasındaki farkın ne kadar büyük oranlarda değişmiş olduğu görülebilmektedir. Deneme sonu canlı sayısı 22 °C de 23.70 ± 11.50 adet iken sadece 2 derecelik bir sıcaklık artışında bu sayının 159.70 ± 71.30 adet canlı olduğu kaydedilmiştir. Yine deneme sonu canlı sayısı 26 °C'lik grupta 0.33 ± 0.33 adet iken, 28 °C de 61.70 ± 30.90 adet canlı şeklinde bulunmuştur. Benzer durum 14, 16, 18 ve 20 °C olan diğer gruplarda da söz konusudur. İstatistiksel analizler gruplar arasındaki farklılıkları rakamsal olarak vermektedir. Ancak su ürünleri yetiştiriciliğinde her hangi bir türün yetiştiriciliği yapılırken sıcaklık gibi çevre şartlarının etki seviyelerinin bu şekilde sonucu büyük oranlarda değiştirmeyeceği teknik olarak tahmin edilebilir. Yani bu sonuçlara bakıldığında deneme sonunda elde edilen canlı sayılarının bu şekilde birbirlerinden çok farklı çıkmasının, sadece su sıcaklığıyla ilişkilendirilmesi doğru değildir. Çünkü çizelge 1 'de görüldüğü gibi, iki derecelik bir sıcaklık artışı arasında canlı sayısı bakımından çok büyük farklılıklar vardır. Deneme sonunda 24 °C'de yaklaşık 159 canlı birey bulunurken, 26 °C'de sadece 1 canlı (0.33 ± 0.33) ve 28 °C'de yaklaşık 61 canlı bulunmuştur. Bu durum normal değildir. Eğer deneme sonu elde edilen canlı birey sayısı 24 °C'de 159 adet, 26 °C ve sonraki tüm sıcaklıklarda 1 veya 0 olsa idi. Böyle bir sonuç su ürünleri yetiştiriciliği açısından teknik olarak kabul edilirdi. Ancak 24 °C'de 159 adet canlı bulunması, 26 °C'de 1 adet ve 28 °C'de ise 61 adet canlı bulunması sıcaklık değerlerini yorumlamak açısından normal değildir. Çünkü bu veriler *T. tubifex* 'in hem 24 °C'de hem de 28 °C'de üreyip çoğalabildiğini göstermektedir. 24 °C ve 28 °C'de üreyebilen bir canlının 26 °C'de ürememesi teknik olarak mümkün değildir. Bu yüzden deneme sonu canlı sayılarının sadece sıcaklık

değerleri açısından yorumlanması doğru değildir. Deneme gruplarındaki canlı sayısını etkileyen başka faktörlerin olduğu anlaşılmaktadır. Bu

faktörlerin tam olarak belirlenebilmesi için ayrı deneyler yapılması gerekmektedir.

Çizelge 1. Farklı su sıcaklıklarında (14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28°C) 60 gün stoklanan *T.tubifex* kurtlarının deneme başı ve deneme sonundaki sayıları.

Su Sıcaklığı	Tekerrür Sayısı	Başlangıç Canlı Sayısı (Adet)	Deneme Sonu Canlı Sayısı ± Std H
14°C	3	20	20.67±1.67 ^a
16°C	3	20	16.00±1.00 ^b
18°C	3	20	17.33±1.76 ^{ab}
20°C	3	20	4.33±2.96 ^c
22°C	3	20	23.70±11.50 ^{ab}
24°C	3	20	159.70±71.30 ^d
26°C	3	20	0.33±0.33 ^e
28°C	3	20	61.70±30.90 ^f

Bu çalışmanın temel amacı, *T. tubifex*'in hayatta kalması için en uygun su sıcaklık aralığını tespit etmektir. Bu amaca ulaşabilmek için, öncelikli olarak “Bu türün üreme ve büyümesi için ihtiyaç duyduğu temel gereksinimler nelerdir?” sorusuna bilimsel literatürlere bakılarak cevap arandı. Literatüre araştırmasında, bu türün üreme ve büyümesini etkileyen en önemli faktörlerin sıcaklık, zemin ve besin olduğuna dair bulgular ağırlıkta olduğu yorumlandı. Bundan dolayı bu çalışmada, yetiştiricilik için uygun su sıcaklığının tespitine yönelik bir deneme yapılmıştır. *T. tubifex* kurtlarının hayatta kalması için 2.5°C ile 38°C kadar geniş su sıcaklığı aralıklarını kullanabildiğine dair bilimsel bulgular rapor edilmiştir (Korotun, 1959). Bazı çalışmalarda 20-21°C'nin *T.tubifex* kültürü için optimum olduğuna dair bilgiler olsa da bazıları bu konuda farklı bilgiler sunulmuştur (Timm, 1973, Paoletti, 1989). Ancak butürün yetiştiriciliği için en uygun sıcaklık aralığının ne olduğu konusunda net bilgi mevcut değildir. Pek çok sucül canlıda olduğu gibi *T. tubifex*'in hayat döngüsü de besin ve sıcaklıktan doğrudan etkilenmektedir (Poddubnaya, 1973; Kaster, 1980). Bu çalışmada elde edilen veriler literatürde belirtilen bilgileri

doğrulamaktadır. Daha önce gerçekleştirilmiş bir başka çalışmada, *T. tubifex*'in hayatta kalabildiği su sıcaklık değerlerinin oldukça geniş aralıklarda olduğunu ve üreyebilmeleri için su sıcaklığının minimum civarında olması gerektiği rapor edilmiştir (Korotun, 1959). Bu çalışmada, *T. tubifex*'in 14 ile 28°C aralığında rahatlıkla yaşayabildiği ve üreyip çoğalabildiği gözlenmiştir.

Her bir tekerrür kabına 20'şer adet kurt stoklanan deneme gruplarından tekerrürün birinde 60 gün sonunda kurt sayısı 232'ye ulaşırken, aynı sıcaklıkta (24°C) bir diğer tekerrürde birey sayısı 17 çıkmıştır. Aynı gruptaki tekerrürler arasında bu kadar fazla fark çıkması yani varyansın bu kadar yüksek çıkması, sıcaklığın yanı sıra başka faktörlerinde etkili olduğunu göstermektedir. Yani bu sonuçların yorumlanmasında sadece sıcaklık açısından değerlendirme yapmak doğru olmaz. Bu denemedeki gruplar arasındaki farklılıkların deneme ortamına adaptasyon, besin türüne adaptasyon, besin miktarı, anaçların bireysel performansı, anaçların deneme başı hayatta kalma başarıları vs. gibi daha pek çok çevresel ve biyolojik faktörden kaynaklanabilmesi mümkündür. Bu yüzden aynı tekerrür gruplarında bile bu kadar farklılık olması sadece su sıcaklığı

ile açıklanamaz. Başka faktörlerinde etkili olduğu açıktır. Yani aynı gruptaki tekerrürlere stoklanan kurtların birey olarak, adaptasyon, hayatta kalma, yaş ve üreme performansları arasında farklılıklar olabileceği gibi, denemeye stoklanan kurtların bireysel olarak deneme şartlarına adaptasyonu sağlanmamış olabilir. Yukarıda da bahsedildiği gibi daha pek çok faktörün etki etmesi muhtemeldir. Deneyler sırasında yapılan gözlemler ve elde edilen verilerin yorumlanmasına göre, laboratuvar şartlarında tutulan *T. tubifex* kurtlarının 18°C ile 24°C arasında üreyebildikleri gözlenmiştir. Bundan dolayı da bu çalışmadaki verilere ve yapılan gözlemlere göre, *T. tubifex* yetiştiriciliği için su sıcaklık aralığının 18°C ile 24°C olarak önerilmesi mümkündür. Bonacina ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1989), *T. tubifex* yoğun kültüründe, stok yoğunluğunun populasyon parametreleri üzerindeki etkilerini tespit etmek üzere yaptıkları çalışmada, stok yoğunluğunun fekondite, büyüme ve maturasyon oranları üzerinde önemli etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir. Poddubnaya (1980), bazı Tubificid türlerinin (*Isochaetides newaensis*, *Tubifex tubifex* ve *Limnodrilus hoffmeisteri*) hayat döngüleri ve bunlara etki eden faktörleri araştırmıştır. Çalışmada, bu türlerin hayat döngüsünün sıcaklık rejimi, buldukları ortamın üretkenlik seviyesi ve kurtların üreme yoğunluğu, üreme zamanı ve üreme döneminin süresine bağlı populasyon yoğunluğu ile ilgili olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada stok yoğunluğu ile ilgili bir deney yapılmamıştır. Ancak bu denemede kullanılan stok yoğunluğunun geçmiş çalışmalara atfen oldukça seyrek olduğunu söylemek mümkündür.

SONUÇ

Çalışmada elde edilen bulgular bu zamana kadar *T. tubifex* ile yapılmış diğer çalışmalarla birlikte değerlendirildiğinde, kontrollü şartlarda *T. tubifex* yetiştiriciliği için en uygun şartların belirlenmesi ile ilgili yeni araştırma ve çalışmalara ihtiyaç olduğu sonucunu ortaya

çıkılmaktadır. Bu alandaki veri boşluğunun tam olarak doldurulabilmesi için daha detaylı bilimsel araştırmaların yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada 8 farklı sıcaklıkta tutulan *T. tubifex* gruplarının aralarında istatistiksel bir fark bulunmuştur. Ancak elde edilen verilerin su ürünleri yetiştiriciliği açısından teknik olarak birbirleri ile tutarlı olmadığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda deneme sonu canlı sayısı arasında istikrarsız sonuçlar olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçların sadece su sıcaklığından kaynaklanmadığı çok açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen deneme sonu canlı sayısını etkileyen başka biyolojik ve çevresel faktörlerin olduğu düşünülmektedir. İşte bu faktörlerin tam olarak ne olduğunu belirleyebilmek için yeni denemeler yapılması gerekmektedir. Örneğin; *T. tubifex* yetiştiricilik şartlarının tam olarak belirlenebilmesi için, aynı sıcaklık seviyelerinde farklı besinler, besin miktarları, zemin çeşitleri, su değişim oranları, fotoperiyot uygulamaları vs. gibi daha pek çok denemenin yapılması gerekmektedir. Tüm bu denemelerden sonra bu çalışmada yapılan farklı sıcaklıkların etkisi yeniden denemelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBİTAK 2130033 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Begum M, Noor P, Ahmed KN, Sultana N, Hasan MR & Mohanta LC (2014). Development of a Culture Techniques for Tubificid Worm, Under Laboratory Conditions. Bangladesh J. Zool. **42**(1): 117-122, 2014. <http://dx.doi.org/10.3329/bjz.v42i1.23342>
- Bonacina C, Bonomi G & Monti C (1989). Population analysis in mass cultures of *Tubifex tubifex*. In Aquatic Oligochaete Biology, Springer Netherlands, 127-134. <https://doi.org/10.1007/BF00027545>
- Çelik İ, Çelik P & Şahin T (2014). Akvaryum Sektörünün Mevcut Durumu, Sorunlar ve Çözüm Önerileri. I. Ulusal Akvaryum Balıkçılığı ve Sorunları Çalıştayı. 30-31 Ekim 2014. Antalya.

- Dixon, GC (1915). *Tubifex*. Memoirs No. 23. London Proceedings Trans. Lpool. Biol. Soc., 29: 303-402.
- Erdoğan F & Ölmez M (2009). Kanola Küşpesinin Melek Balığının (*Pterophyllum scalare* Lichtenstein 1823) Büyüme, Somatik İndeksler ve Vücut Kompozisyonuna Etkileri. Tarım Bilimleri Dergisi 2009, Cilt 15, Sayı 2
- Gümüş E, Kanyılmaz M, Güllü İ & Sevgili H (2014). Antalya Bölgesindeki Süs Balığı Üreten İşletmelerin Yapısal ve Teknik Analizi: II. Teknik Özellik ve Pazarlama Durumları Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi 6 (2): 32-38, 2014 ISSN: 1308-3961, E-ISSN: 1308-0261
- Hekimoğlu MA (2006). Akvaryum Sektörünün Dünyadaki ve Türkiye'deki Genel Durumu *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi* 2006 *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* 2006 Cilt/Volume 23, Ek/Suppl. (1/2): 237-241 Su Ürünleri Yetiştiriciliği / Aquaculture.
- Hensen, RR, Ploeg A & Fossa SA (2010). Standard Names for Freshwater Fishes in the Ornamental Aquatic Industry. OFI Educational Publication 5. Ornamental Fish International, The Netherlands, 146p.
- Kaster JL (1980). The Reproductive Biology of *Tubifex tubifex* Müller (Annelidae: Tubificidae), *American Midland Naturalist*, 104, 364-366. DOI: 10.2307/2424877
- Korotun MM (1959). The rate of reproduction in certain freshwater oligochaetes in relation to environmental conditions. *Zoologicheskii Zhurnal*, 38: 38-43.
- Lazim MN & Learner MA (1986). The life-cycle and productivity of *Tubifex tubifex* (Oligochaeta; Tubificidae) in the Moat-Feeder Stream, Cardiff, South Wales, *Ecography*, 9 (3): 185-192. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0587.1986.tb01208.x>
- Matsumoto M & Jammoto G (1966). On the seasonal rhythmicity of oviposition in the aquatic oligochaete, *Tubifex hattai*. *Jap. J. Ecol.*, 16: 134-139. https://doi.org/10.18960/seitai.16.4_134
- Paoletti A (1989). Cohort cultures of *Tubifex tubifex* forms, *Hydrobiologia*, 180: 143-150. <https://doi.org/10.1007/BF00027547>
- Penning M, Reid GMcG, Koldewey H, Dick G, Andrews B, Arai K, Garratt P, Gendron S, Lange J, Tanner K, Tonge S, Van den Sande P, Warmolts D & Gibson C (Eds.) (2009). *Turning the Tide: A Global Aquarium Strategy for Conservation and Sustainability*. World Association of Zoos and Aquariums, Bern, Switzerland. ISBN 978-3-033-02140-2
- Rhyne AL, Tlusty MF, Schofield PJ, Kaufman L & Morris Jr JA (2012). Revealing the appetite of the marine aquarium fish trade: the volume and biodiversity of fish imported into the United States. *PLoS ONE* 7 (5), e35808. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0035808>
- Podubnaya TL (1973). Characteristics of tubificid and naidid life cycles, *Aquatic Oligochaeta* (Systematics, ecology and studies of the Soviet fauna), Fisheries Research Board of Canada. Trans. Ser, 2721: 135-146.
- Raghavan R, Dahanukar N, Tlusty M, Rhyne A, Kumar K, Molur S & Rosser A (2013). Uncovering an obscure trade: Threatened freshwater fishes and the aquarium pet markets. *Biological Conservation*, 164: 158-169. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2013.04.019>
- Oplinger RW, Bartley M & Wagner EJ (2011). Culture of *Tubifex tubifex*: Effect of Feed Type, Ration, Temperature, and Density on Juvenile Recruitment, Production, and Adult Survival. *North American Journal of Aquaculture* 73:68-75, 2011. DOI:10.1080/15222055.2010.549028
- Timm TE (1973). Culture methods for aquatic Oligochaeta. In *Aquatic Oligochaeta* (systematics, ecology and studies of the Soviet Union). Fish Res. Bd. Canada, Translation Series 2721, pp. 166-184.
- Yanar M, Yanar Y & Genç MA (2003). *Tubifex tubifex* Müller, 1774 (Annelidae)'in Besin Kompozisyonu, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 20 (1-2): 103-110.

Türkiye'nin Nohut Üretimini ARIMA Modeli ile Tahmini

Ali BERK^{1*}, İlkay UÇUM²

ÖZET: Türkiye’de nohut üretimi yaklaşık 630.000 ton düzeyinde olup, yıllara göre ekim alanında azalmaya karşın üretim miktarı da dalgalanma göstermektedir. Üretimdeki dalgalanmaya paralel olarak artan ithalat ve kişi başına tüketim, üretimde devamlılık sorunu olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmada, nohutun beslenme ve tüketim alışkanlıklarımızdaki önemi nedeniyle, Türkiye’de nohut üretim ve dış ticaretinin mevcut durumu ortaya konulmuş ve gelecek beş yıla ait (2019-2023) üretim öngörüsünde bulunulmuştur. Çalışmada, nohutun gelecek 5 yıla ilişkin üretim miktarı Box-Jenkins metodu olan ARIMA modeli ile tahmin edilmiştir. Analizde kullanılan veriler 1985-2018 dönemini kapsamaktadır. Yapılana analizler sonucunda ARIMA (1,3,1) modeli nohut üretiminin tahminine ilişkin en uygun model olarak tespit edilmiştir. Yapılan tahmine göre 2019-2023 yılları arasında nohut üretiminde artış olacağı öngörülmüştür.

Anahtar kelimeler: Nohut üretimi, Zaman Serisi, Arıma, Box-Jenkins

Forecasting of Chickpea Production of Turkey Using ARIMA Model

ABSTRACT: The chickpea production in Turkey is approximately 630.000 tons, despite the decrease in production area also shows fluctuations. The increase in imports and per capita consumption in parallel with the fluctuation in production reveals a continuity problem in production. In this study, because of the importance of our nutrition and consumption habits of chickpea, the current situation of chickpea production and foreign trade of Turkey and amount of production in next five-years (2019-2023) were forecasted. Box-Jenkins method, ARIMA model was used for this estimation. The data used in the analysis covers the period 1985-2018. As a result of the analyzes, ARIMA (1,3,1) model was found to be the most suitable model for chickpea production. According to the estimation, it is predicted that chickpea production will increase between the years 2019-2023.

Keywords: Chickpea production, Time Series, Arıma, Box-Jenkins

¹ Ali BERK (Orcid ID: 0000-0003-3912-9656), Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarım Reformu Genel Müdürlüğü–Ankara

² İlkay UÇUM (Orcid ID: 0000-0002-1015-9870), Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü –Ankara

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ali BERK, e-mail: berk_ali@hotmail.com

GİRİŞ

Türkiye’de baklagillerde kendine yeterlilik oranının nispeten daha yüksek olmasına rağmen, ürün özeline bakıldığında; bu oranın nohutta 2000-2017 döneminde %116’dan %92.1’e gerilediği görülmektedir. Yaşanan bu gelişmeler ışığında Türkiye’nin nohutta kendine yeterlilik oranının düşme eğiliminde olduğu, üretimden kopuşun en fazla olan ürünler arasında yer alması nedeniyle nohut üretiminde devamlılık sorunu olduğu görülmektedir.

Türkiye’de üretim deseni içinde tarla bitkileri üretimi yapılan toplam alanın yaklaşık %74’ünü oluşturan tahıllar birinci, %8.3’ünü oluşturan yemelik tane baklagiller ise ikinci sırada yer almaktadır. Türkiye’de yetiştirilen baklagiller arasında en fazla üretimi yapılanlar nohut, kuru fasulye ve mercimektir. Bu üç ürünün toplam ekiliş alanında 1961-1980 döneminde önemli bir artış olmadığı görülmektedir. Ancak 1981 yılından sonra özellikle NAD (Nadas Alanlarının Daraltılması) projesinin uygulamaya başlamasıyla birlikte, yemelik tane baklagiller ekiliş alanlarında önemli artışlar yaşanmıştır. (Berk, 2016; Şehirli ve ark., 2000).

Türkiye nohut üretimi; 2017 yılı itibariyle 3.953.099 da alanda gerçekleştirilmekte olup, yaklaşık 470.000 ton ürün alınmaktadır. Buna karşın 71.216 ton ithalat yapılmakta olup, kişi başına nohut tüketimi 5.4 kg olmaktadır. 2000-2017 döneminde nohut üretiminde %17 azalış görülürken, ithalatın yaklaşık 4.500 tonlardan 71’tona yükseldiği, ayrıca ihracatın ise %58 oranında azaldığı görülmektedir (TÜİK, 2019).

Nohut üretiminde yaşanan bu gerilemenin başlıca nedenleri arasında makinalı tarıma olanak sağlayan, hastalık ve zararlılara dayanıklı, standart çeşitlerin geliştirilememesi yanında, yanlış fiyat politikaları ve üretim maliyetlerinde yaşanan artışlar gelmektedir. Üretim maliyetlerinin (2018 yılı) oransal dağılımı incelendiğinde; tohumun (%27.3), akaryakıt (%21.1) ve işgücü (%15.8) masraflarının toplam maliyetin %64.1’ini oluşturduğu görülmektedir (TOB, 2019).

Geleceğin öngörülmesi, tarımsal ürünler açısından özellikle bugün yaşanan arz-talep ve fiyat gelişmeleri karşısında son derece önemlidir. Zaman serileri belirli bir zaman aralığına göre dizilmiş ve arka arkaya toplanmış gözlem değerlerinden meydana gelmektedir. Yani gözlem değerleri birbirine bağımlıdır. Bu bağımlılığa, iç bağımlılık da denir. Bu özellik, bir zaman serisini bağımsız gözlem değerlerinden oluşan serilerden ayıran önemli bir özelliktir. Bu özellik sayesinde bir zaman serisiyle, geçmiş ve bugünkü değerlere bakılarak geleceği tahmin etme imkânı elde edilmektedir (Bircan ve Karagöz., 2003). Bu sebeple, geliştirilen yöntemlerden birisi Box Jenkins yöntemidir. Bu yöntemin kestirim yöntemleri, tek denklem ya da eşanlı denklem sistemlerinin kurulması değil, iktisadi zaman serilerinin olasılık özelliklerini kullanan “bırakın da veriler konuşsun” felsefesiyle çözümlenmeyi vurgulamaktadır (Gujarati, 2011).

Literatürde, tarımsal üretimin zaman serileri ile tahmini ve nohut konusunda çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Nohut konusunda yapılan çalışmalara bakıldığında; Uzunöz (2013) tarafından yapılan “Türkiye’de Baklagil Ürünlerinde İç Ticaret Hadleri” isimli çalışmada kuru fasulye, mercimek ve nohut için son yıllarda net değişim ticaret hadlerinin düşme eğilimine girmesinin, bu üreticilerin reel gelirlerinde de bir gerileme yaşamalarına neden olduğu vurgulanmaktadır. Yılmaz ve Demircan (2005) tarafından yapılan ve Türkiye’de nohut üretim maliyeti ve gelirinin iller arası karşılaştırmalı olarak incelenmesini amaçlayan çalışmalarında; nohut üretiminde yapılan 1 TL’lik masrafa karşılık 0.98 TL gelir elde edildiğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarında incelenen iller içerisinde nispi karın en yüksek Adıyaman (1.13) ilinde olduğu, Adıyaman ilini sırasıyla Kütahya (1.08), Karaman (1.06), Afyon (1.04) ve Balıkesir (1.03) illerinin izlediği belirlenmiştir. Agbola, F ve ark. (2000) “Factors Influencing the Demand for Chickpea in India: Implications for Marketing and Promotion in the Indian Chickpea Market” isimli çalışmalarında, Hindistan nohut

piyasasının esasen ürünün son kullanıcılarına göre bölümlendiğini ve her piyasa bölümünde farklı nohut türleri tercih edildiğini ifade etmiştir. Amenda (2014) tarafından yapılan çalışmada yaptığı Multinomial Logit analiz sonuçlarına göre aile büyüklüğü, mülk sahipliği, pazar bilgisine erişim ve mahsullerden elde edilen gelirin üretici fiyatlarına kıyasla toptancı pazarı fiyatları üzerine pozitif yönlü etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bolat ve ark., (2017) tarafından yapılan çalışmada zaman serisi analizlerinden Çiftli Üssel Düzeltme Yöntemi kullanılmıştır. Araştırma bulgularına göre gelecek beş yıllık süreçte (2017-2021) Türkiye'de nohut, kırmızı mercimek ve kuru fasulye ürünlerine ait ekim alanlarının, üretim miktarının ve buna bağlı olarak ihracatın da azalacağı, tüketim miktarının, ithalatın ve üretici fiyatlarının artacağı öngörülmekte olup, Arz-Talep Denge öngörülerinde ise dengenin arz yönüne kayacağı, bu kaymanın da üretim artışından değil, ithalat artışından kaynaklanacağı, dolayısıyla da baklagillerde dışa bağıllığın artacağı öngörülmektedir. Ayyıldız ve Gürler (2017) tarafından yapılan çalışmada 1988-2015 yılları arasında nohut ekim alanının dalgalanmalarla birlikte bir azalış içerisinde olduğu görülmüştür. 2030 ve 2050 yılı projeksiyonu, azalış eğiliminin devam edeceği yönünde bulgular yer almaktadır. Yine Tabe-Ojong ve Mausch, (2017) tarafından yapılan "Geliştirilmiş Nohut Kabulünün Etiyopya'da Küçük İşletmelerin Üretimi ve Ticarileşmesine Etkisi" isimli çalışmalarında piyasalarda satış kararının, çiftçinin eğitim seviyesi, hanehalkı geliri ve çiftçinin sahip olduğu alandan etkilediği tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan yöntemle ilgili yapılan literatür taraması sonuçlarına göre; Özer ve Yavuz (2014), fındık ihracat fiyatlarının gelecek döneme ait fiyatlarını bir Box Jenkins metodu olan ARIMA modeli ile tahmin etmişlerdir. Araştırmacılar 96 aylık fiyat serileri kullanılarak en uygun modelin ARIMA (2,1,1) olduğunu tespit edilmiş, Başer ve ark. (2018), ARIMA modelini kullanarak, Türkiye'nin 2021

yılına kadar kestane üretimini ve ihracatını tahmin etmişlerdir. Çalışmada kestane üretimi ve ihracatını tahmin etmek için en uygun modellerin sırasıyla ARIMA (1,1,1) ve ARIMA (1,2,1) olduğu belirlenmiştir. Özer ve İlkdoğan (2013), dünya pamuk fiyatlarının gelecek dönem eğilimini ARIMA (1,1,1) ARIMA (1,1,1) (1,0,1) 12 mevsimsel modeli ile belirlemişlerdir. Saner ve ark. (2018), Box-Jenkins tahmin modelini kullanarak 2016-2023 döneminde Türkiye'de bal arzı ve talebini tahmin etmişlerdir. Amin ve ark., (2014) Pakistan'ın 2020, 2030, 2040 ve 2060 yıllarına ait buğday üretimini ARIMA (1,2,2) modeli kullanılarak tahmin etmişlerdir.

Bu çalışma, Türkiye'nin nohut üretimini 2023 yılına kadar ARIMA modelini kullanarak tahmin etmeyi amaçlamaktadır. Araştırma sonucunda hem karar vericilere hem de sektörde yer alan diğer paydaşlara sektörün geleceği açısından planlama yapılabilmesine olanak sağlayacak bilgi ve önerilerin sunulması amaçlanmıştır.

Türkiye'de Nohut Üretimi ve Dış Ticareti

Ülkemizde 2004-2018 döneminde nohut ekim alanı, verim ve üretim miktarı durumu incelendiğinde, bu dönemde ekim alanlarının %15.1 oranında daralmasına karşın, verimin %19.4 ve üretimin ise %1.6 oranında arttığı görülmektedir. Aynı dönemde artan talep ve kişi başına tüketim de dikkate alındığında üretimin beklenen düzeyde artmadığı söylenebilir.

Ülkemizin nohut ihracatının 2007-2018 döneminde 58 Milyon \$'dan %77.1 artışla 102.7 Milyon \$'a yükseldiği görülmektedir. Nohutta ana ihracat pazarlarımız olarak; %17.1 ile Irak ilk sırada yer alırken, bunu %10.2 ile Pakistan, %8.3 ile Libya ve %6.7 ile İran takip etmektedir. Dolayısıyla nohut ihracatında CR4 oranının %42.3 düzeyinde olduğu ve ihraç pazarında ise yoğunlaşma olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Türkiye nohut ithalatı incelendiğinde, 2007-2018 döneminde, 4.4 Milyon \$'dan %99.5 artışla yaklaşık 119 Milyon \$'a yükseldiği görülmektedir. Nohutta başlıca ithal edilen

ülkeler olarak; %22.6 ile Meksika ilk sırada yer alırken, bunu %21.6 ile Arjantin, %14.6 ile Hindistan ve %12.6 ile ABD takip etmektedir.

Dolayısıyla nohut ithalatında CR4 oranının %71.6 düzeyinde ve yoğunlaşma oranının daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 3).

Çizelge 1. Türkiye’de nohut ekim alanı, verim ve üretimi

Yıllar	Ekim Alanı (da)	Verim (kg/da)	Üretim (ton)
2004	6.060.000	103	620.000
2005	5.578.000	108	600.000
2006	5.243.672	106	551.746
2007	5.036.745	101	505.366
2008	5.051.654	107	518.026
2009	4.559.344	124	562.564
2010	4.556.900	119	530.634
2011	4.464.129	122	487.477
2012	4.162.416	127	518.000
2013	4.235.570	121	506.000
2014	3.885.175	116	450.000
2015	3.593.042	129	460.000
2016	3.595.289	129	455.000
2017	3.953.099	120	470.000
2018	5.144.159	123	630.000
Değişim (%)	-15	19.4	1.6

Kaynak: TÜİK, 2019

Çizelge 2. Türkiye’nin nohut ihracatı (Milyon \$)

İthalatçı Ülkeler	2007	2010	2014	2015	2016	2017	2018	2018 Yılı Pay (%)
Irak	1.1	10.8	0.1	1.0	4.0	4.2	17.6	17.1
Pakistan	-	0.3	-	-	3.7	0.1	10.5	10.2
Libya	0.7	0.4	0.0	0.0	0.3	0.2	8.6	8.3
İran	8.8	1.9	0.0	1.0	0.2	1.3	6.9	6.7
Ürdün	6.3	6.6	1.4	1.5	1.2	1.2	6.1	6.0
Cezayir	1.8	1.8	1.0	0.4	0.6	1.4	6.1	5.9
İsrail	0.8	2.1	0.1	0.8	0.6	1.9	5.2	5.1
Lübnan	3.9	1.6	0.6	0.9	0.5	1.3	4.9	4.7
Suriye	2.4	4.1	0.2	2.4	2.4	3.1	4.3	4.2
Almanya	2.1	1.9	1.3	1.2	2.0	2.7	3.8	3.7
Suudi Arabistan	5.2	7.7	1.4	1.1	0.5	1.6	3.6	3.5
İtalya	5.1	1.5	0.6	0.6	1.2	1.5	3.3	3.2
Hollanda	0.9	0.9	2.2	0.7	1.1	1.4	2.4	2.3
Birleşik Arap Em.	0.9	1.7	0.8	0.8	0.8	1.4	2.2	2.1
Toplam	58.0	54.8	17.4	20.6	31.3	35.1	102.7	83.2

Kaynak: ITC, 2019

Çizelge 3. Türkiye'nin nohut ithalatı (Milyon \$)

İhracatçı Ülkeler	2007	2010	2014	2015	2016	2017	2018	2018 Yılı Pay (%)
Meksika	0.03	1.1	24.9	24.9	15.5	34.8	26.8	22.6
Arjantin	-	-	1.1	3.3	2.5	28.8	25.7	21.6
Hindistan	2.9	5.7	17.1	8.7	9.3	13.6	17.3	14.6
ABD	0.2	0.0	4.7	3.8	2.4	11.5	15.2	12.8
Kanada	-	0.0	1.8	0.9	5.0	13.0	11.8	9.9
Rusya	1.0	0.0	0.3	2.5	2.5	15.4	11.0	9.3
Etiyopya	-	-	-	0.1	-	3.0	6.1	5.1
Avustralya	-	-	0.2	0.2	-	0.7	1.5	1.2
İtalya	-	-	0.1	0.2	0.4	1.7	1.3	1.1
Bulgaristan	-	-	-	0.1	0.6	4.0	1.0	0.8
Kazakistan	-	-	-	-	0.3	0.9	0.3	0.2
Özbekistan	0.1	-	-	0.2	-	0.2	0.3	0.2
Toplam	4.4	7.3	50.3	45.4	39.9	130.8	118.6	99.5

Kaynak: ITC, 2019

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın kapsamını, 1985-2018 yıllarını içeren Türkiye nohut üretim verileri oluşturmaktadır. İlgili veriler Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) sitesinden temin edilmiştir. Veriler, MİNİTAB ve EVIEWS yazılımları kullanılarak ARIMA yöntemi ile analiz edilmiştir.

Box ve Jenkins tarafından önerilen ARIMA (p, d, q) Box Jenkins Modeli, tek değişkenli zaman serisi tahmin modelini oluşturmak için kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir (Mensah, 2015). Box-Jenkins ARIMA modeli yaklaşımı, 1970'lerde istatistikçiler George Box ve Gwilym Jenkins tarafından yayınlanan bir kitapta tanımlanmıştır. Bir ARIMA süreci, tahmin için kullanılan matematiksel bir modeldir. Box-Jenkins modellemesi, uygun bir ARIMA sürecinin tanımlanmasını, verilere uygun hale getirilmesini ve ardından tahmin için uygun modelin kullanılmasını içermektedir. Box-Jenkins yaklaşımının tahmin etmeye yönelik cazip özelliklerinden biri ise, ARIMA işlemlerinin çok zengin bir model sınıfı içermesi ve genellikle verilere yeterli açıklama sağlamasıdır (Hyndman, 2001).

Box ve Jenkins (1976)'e göre mevsimsel olmayan bir ARIMA modeli, Otoregresif (AR) ve Hareketli Ortalama (MA) ile entegrasyon veya

farklılaşma sırasının bir kombinasyonu olan ARIMA (p, d, q) ile gösterilir. Burada d farkı, p korelasyon ve q hareketli ortalama katsayılarını ifade etmektedir (Dasyam ve ark., 2015). Bir AR modeli fonksiyonu;

$$Y_t = c + \phi_1 Y_{t-1} + \phi_2 Y_{t-2} + \dots + \phi_p Y_{t-p} + e_t$$

c sabit terimdir, ϕ_p p-otoregresive parametresidir ve e_t ise t zamanındaki hata terimidir.

MA modeli fonksiyonu ise:

$$Y_t = c + e_t - \theta_1 e_{t-1} - \theta_2 e_{t-2} - \dots - \theta_q e_{t-q}$$

Burada c sabit terim, θ_q , q-th hareketli ortalama parametresidir ve e_{t-k} , tk zamanındaki hata terimidir.

Genel olarak ARIMA modeli aşağıdaki gibidir:

$$\Delta^d Z_t = c + (\phi_1 \Delta^d Z_{t-1} + \dots + \phi_p \Delta^d Z_{t-p}) - (\theta_1 e_{t-1} + \dots + \theta_q e_{t-q}) + e_t$$

Burada Δ , aşağıda gösterildiği gibi farkı belirtmektedir. Z_{t-1} , Z_{t-p} , sırasıyla 1, p gecikmeli geçmiş serilerin değerleridir.

$$\Delta Z_t = Z_t - Z_{t-1}$$

$$\Delta^2 Z_{t-1} = \Delta Z_t - \Delta Z_{t-1}$$

En Uygun Modelin Belirlenmesi

Zaman serilerinin analizi bazı aşamaları içermektedir. Öncelikle modelleme yapılacak verilerin normal dağılıma sahip olması

gerekmektedir. Veriler normal dağılmıyorsa, verilerin normal dağılmasını sağlamak için verilerin dönüştürülmesi gerekecektir. Verilerin dönüşümleri (karekök veya logaritma işlemleri gibi), varyasyonu değişen bir seride varyansın sabitlenmesini sağlamaktadır (Dasyam ve ark., 2015). Daha sonra serinin durağan olup olmadığını belirlemektedir. Box-Jenkins modeli, zaman serilerinin durağan olduğunu varsaymaktadır. Durağan bir seri ise sabit ortalama, sabit varyans ve sabit otokorelasyona sahiptir. Durağanlık ele alındıktan sonra, bir sonraki aşama, ARIMA (p, I, q) modelinde p ve q değerlerini belirlemektir (I, durağan bir seri elde etmek için verilerde kaç fark alınacağını gösterir) (Anonim, 2019). Bu değerler otokorelasyon (ACF) ve kısmi otokorelasyon işlevleri (PACF) ve Dickey Fuller (ADF) testi kullanılarak belirlenmektedir (Awal ve Siddique, 2011).

ARIMA modellerini tahmin etmek için ACF ve PACF şekilleri değişkenlerin durağanlığını ve ARIMA modelinin gecikme uzunluğunu belirleme aracı olarak kullanılan bir yöntemdir. Durağanlık testi yapılırken, Dickey Fuller (ADF) testi "birim kök" de uygulanmaktadır. AR modelinin uygun gecikme sayısını belirlemek için PACF veya kısmi korelogram kullanılmaktadır. PACF'nin sıfır olmayan ilişkilerinin sayısı, AR gecikmelerinin nereye dahil edilmesi gerektiğini belirlemektedir. MA gecikme sayısını belirlemek için ACF korelogramından faydalanılmaktadır, yine sıfır olmayan ilişkiler gecikmelerin nereye dahil edilmesi gerektiğini göstermektedir (Anonim, 2019).

Eğer ACF değeri belirli bir q gecikmesinde zirve yapıp daha sonra kesilerek sıfırlanıyor ise seri MA(q) modeline uymaktadır. Diğer yandan PACF değeri belirli bir p gecikmesinde zirve yapıp daha sonra kesintiye uğruyor ise seri AR(p)

modeline uymaktadır. Eğer ACF ve PACF değerleri her iki koşulu da sağlıyor ise seri ARMA (p,q) modeline uymaktadır (Işıklar, 2016).

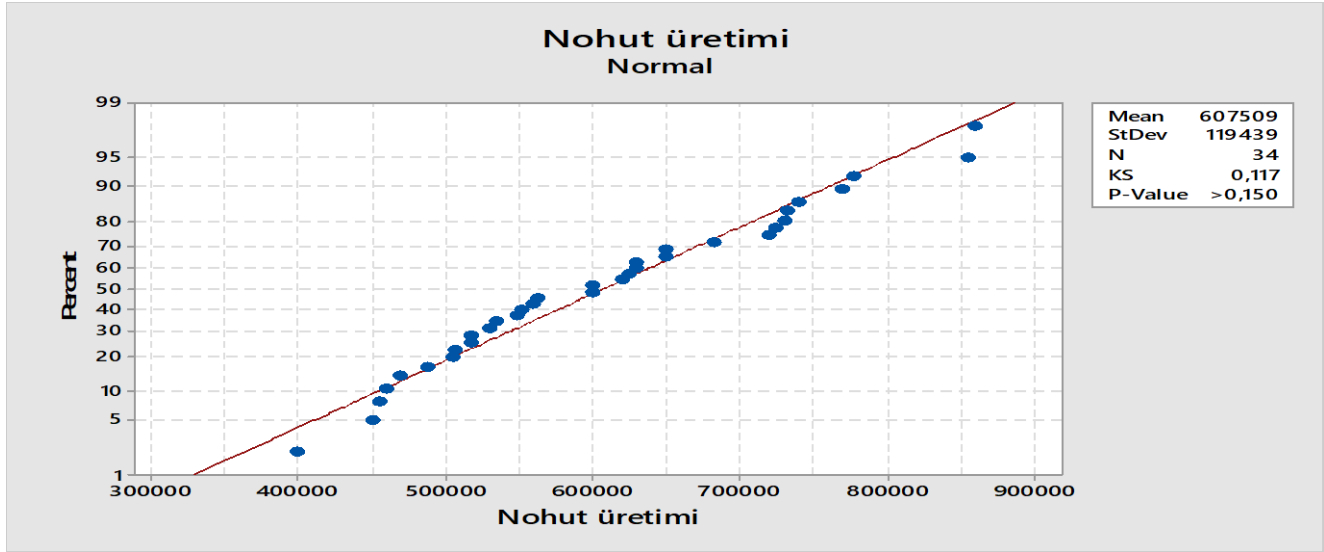
Model serileri için, ACF ve PACF fonksiyonlarının yeterli olmadığı bazı durumlarda, BIC (Bayes Bilgi Kriteri) ve AIC (Akaike Bilgi Kriteri) gibi bilgilere dayalı kriterler de p ve q katsayılarını belirlemede kullanılır (Mensah, 2015).

Model parametre tahmininin sonuçlarını elde ettikten sonra, parametrelerin önemlilik testi gerçekleştirilmektedir. Bu test, AR (p), fark (d), MA (q) ve sabit parametrelerinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu parametrelerin önemli olması durumunda, model kullanılmaktadır (Hendikawati, 2015).

Son aşamada model kontrol edilmektedir. Modelin kontrolü, modelin varsayımlarının test edilmesini içermektedir (Mensah, 2015). Modele ilişkin hata (ut) teriminin durağan değişmemiş bir süreç için varsayımları takip ettiği varsayılmaktadır. Artıkların sabit bir dağılımdan sabit ortalama ve varyansa sahip yani beyaz gürültü olması gerekmektedir. Bu varsayımlar yerine getirilmezse, daha uygun bir model geliştirmek gerekecektir (Dobre ve Alexandru, 2008). Modelin kontrolünden sonra seçilen modeller kullanılarak tahmin yapılmaktadır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

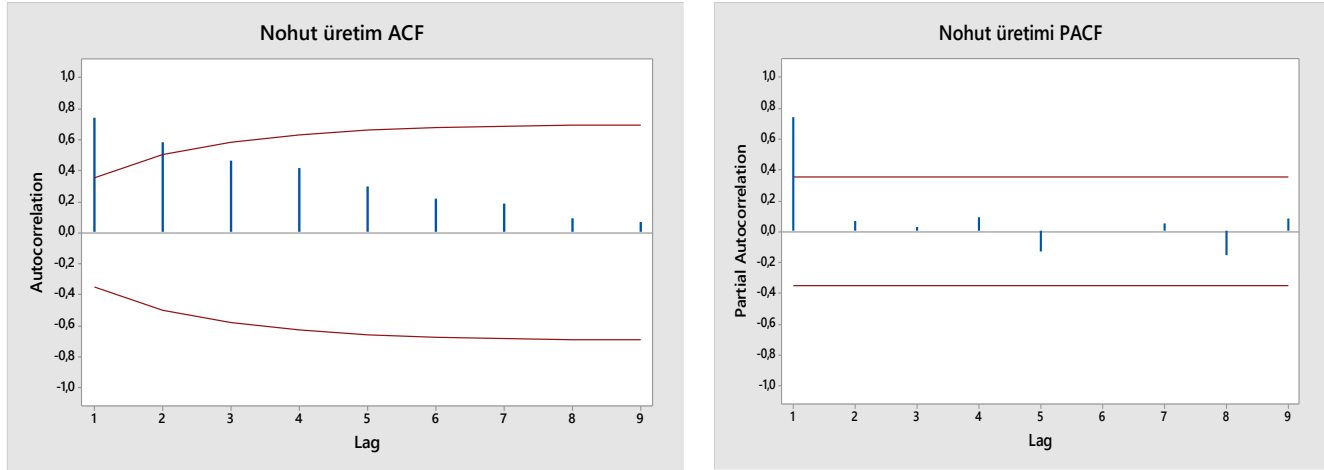
Analizin ilk aşamasında 1985–2018 yılları arasında Türkiye'nin nohut üretimine ilişkin serinin normal dağılım gösterip göstermediğini belirlemek amacı ile Kolmogorov Smirnov testi (seriler 30 yıldan fazla olduğu için) uygulanarak normal dağılım şekli çizilmiş ve serinin normal dağılım gösterdiği görülmüştür ($p>0,05$). Bu yüzden serilere herhangi bir dönüşüm uygulanmamıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Türkiye'nin nohut üretim miktarı, normallik testi

Analizin ikinci aşamasında nohut üretimine ilişkin serinin durağanlığına bakılmıştır. Nohut üretimine ilişkin zaman serilerini durağanlığını tespit etmek ve modelin p ve q sırasını belirlemek

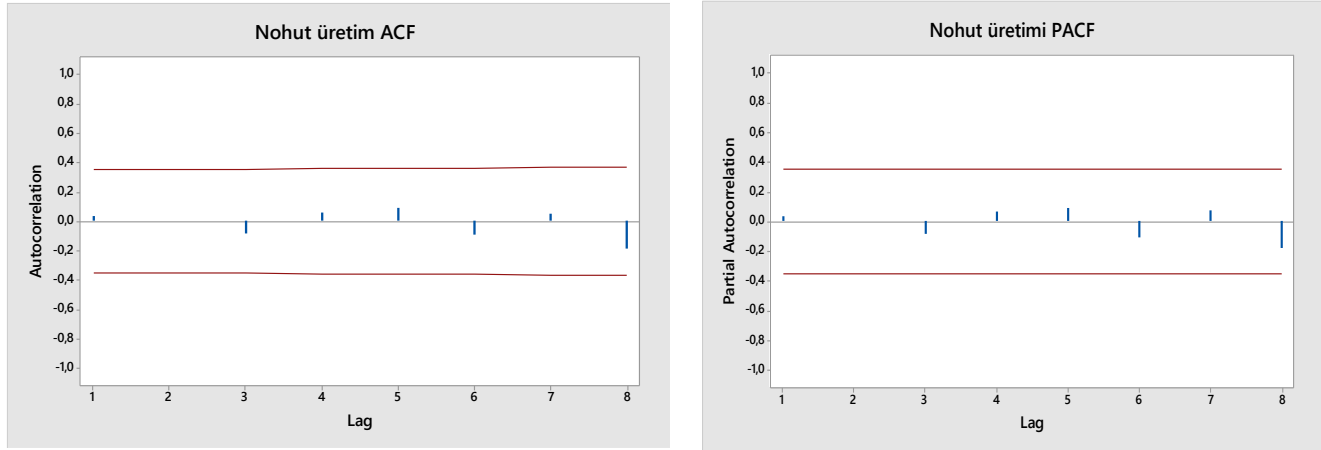
için MİNİTAB programında ACF ve PACF şekillerinin çizilmesinin yanısıra, EViews istatistik programında, serilerin durağanlığı Dickey Fuller Testi (ADF) birim kök testi ile analiz edilmiştir.



Şekil 2. Nohut üretimine ait ACF ve PACF şekilleri

ACF ve PACF değerleri %5 anlamlılık aralığında ise seri durağandır. Ayrıca otokorelasyon değerlerinin yavaş yavaş azalması da seride trend etkisinin olduğunu göstermektedir. ACF fonksiyonu incelenen serideki verilerin birbirleri ile olan otokorelasyonunu göstermektedir. Şekil 2'de ACF şeklinde ilk iki gecikmenin önemli olduğu

ve veriler arasındaki ilişkilerin yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Bu şekillerden serinin durağan olmadığı kanaatine varılmaktadır. Nohut üretimine ait seri durağan bir yapı göstermediğinden seriye fark alma işlemi uygulanmıştır. Fark alma (bir fark) işleminden sonra seri durağan bir yapıya kavuşmuştur (Şekil 3).



Şekil 3. Türkiye'nin nohut üretimine ilişkin verilere bir fark uygulaması sonucu ortaya çıkan otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon fonksiyonu

Çizelge 4'te görüldüğü gibi düzey değerde durağan olmayan veriler ($p > 0.05$), birinci farkı alındıktan sonra durağanlaşmıştır ($p < 0.05$).

Bu işlemlerden sonra en iyi modelin ARIMA (1,3,1) olduğu tespit edilmiştir. ARIMA (1,3,1) ile elde edilen modele ilişkin katsayılar incelendiğinde modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 4'te görüldüğü gibi ARIMA (1,3,1) modelinin parametre tahminleri ($p < 0.05$) anlamlı bulunmuştur.

Türkiye'nin nohut üretimine ilişkin önümüzdeki 5 yıla ait ortalama tahmini değerler Çizelge 6'da verilmiştir.

Modelin uygulanabilir olması için artıklarında normal dağılım göstermeleri gereklidir. Bu yüzden ARIMA (1,3,1) modelinin artıklarının beyaz gürültü oluşturmasını bekliyoruz. Modelin artıklarının, fonksiyonları çizilerek normal dağılım gösterip göstermedikleri incelenmiştir.

Şekil 4'e baktığımızda nohut üretim modeline ilişkin artıkların beyaz gürültülü olduğu, normal bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle model gelecek dönemlere ilişkin nohut üretimini tahmin etmek için uygun model bir modeldir.

Çizelge 4. Genelleştirilmiş Dickey-Fuller (ADF) test sonuçları

	Düzyey	Birinci fark
ADF t- istatistiği	-2.393501	-5.754219
Olasılık değeri*	0.1512	0.0000
%1 düzeyinde	-3.646342	-3.653730
%5 düzeyinde	-2.954021	-2.957110
%10 düzeyinde	-2.615817	-2.617434

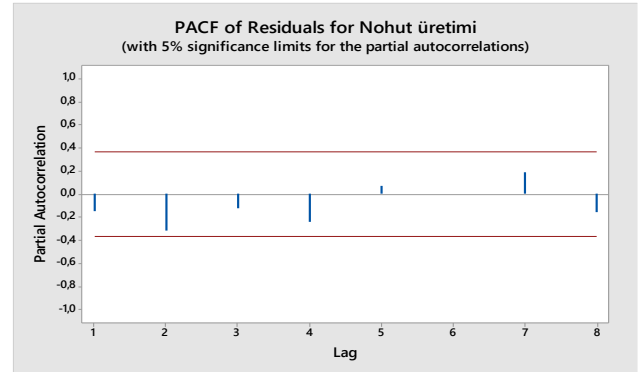
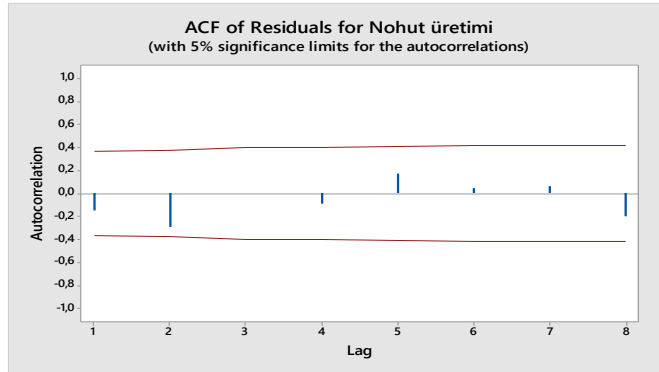
*MacKinnon (1996) tek taraflı p değerleri

Çizelge 5. ARIMA model sonucunda nohut üretimine ilişkin katsayılar (ARIMA (1,3,1))

Model	Katsayı	Standart hata	t	p
AR 1	-0.4901	0.1729	-2.83	0.008
MA 1	0.9612	0.1535	6.26	0.000
Sabit	3074	1115	2.76	0.010

Çizelge 6. Türkiye’de 2019-2023 dönemi nohut üretim öngörüsü

Yıllar	Tahmin, ARIMA (1,3,1)
2019	768.406
2020	969.944
2021	1.196.162
2022	1.468.981
2023	1.780.729

**Şekil 4.** Modele ait artıkların otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon fonksiyonu

SONUÇ

Nohut üretiminde yaşanan dalgalanmalar ve son yıllarda artan ithalata bağlı olarak kendine yeterlilik oranımızın düşmesi, nohutta sürdürülebilirlik sorununu ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte bu ürüne yönelik olarak, nohutun ekim nöbetinde önemli rol oynayabilmesi, tarım-çevre bileşeninde önemli bir ürün ve nadas alanları için alternatif olması yönüyle de üretimde avantajı bulunmaktadır.

Nohut üretiminde gelecek 5 yıllık süre içinde %132 oranında yaklaşık 1 milyon ton artış olacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte üretim artışını desteklemek üzere ek önlemlerin alınması da kaçınılmazdır. Bu bağlamda sertifikalı nohut tohumlarının üretim ve dağıtımının artırılması, kurak alanlarda ekim nöbetine nohutun dahil edilmesi, mekanizasyon kullanımının desteklenmesi ve girdi maliyetlerine yönelik ek tedbirlerin alınması önemli uygulamalardır.

Üretim sürecinde münavebe içerisinde baklagillere ve nohuta yer vermenin önemine vurgu yapılması, ihtisaslaşmış işletmelerde pazara odaklı baklagillerin üretildiği büyük

ölçekli işletmelerin oluşturulması, küçük işletmelerin ise pazarlama ve yetiştiricilikte örgütlenerek faaliyette bulunmalarının sağlanması baklagillerin sürdürülebilirliğine katkı sağlayabilecek önlemlerin başında gelmektedir.

Piyasada arz-talep dengesinin sağlanması ve üretici gelirinde meydana gelen dalgalanmaların önlenmesi amacıyla baklagillerde “Lisanslı Depoculuk” faaliyetinin yaygınlaştırılması önemlidir. Bununla birlikte ürünlerin “Elektronik Ürün Senedi” aracılığı ile satımına ilişkin altyapı çalışmalarının tamamlanması da mevcut sorunların çözümünde önemli bir aşama olacaktır.

KAYNAKLAR

- Agbola, F, Bent, M.J.M, Kelley, T.G, Rao, P.P. 2000. 44th Australian Agricultural and Resource Economics Society Conference, Sydney, Australia, January 23-25
- Alahmed M, 2016. The Box Jenkins Methodology for ARIMA Models. <https://slideplayer.com/slide/7408324/>. (Erişim Tarihi: 11.02.2019).

- Ameda, T, 2014. Analysis of Chickpea Value Chain and Determinants of Market Options Choice in Selected Districts of Southern Ethiopia. *Journal of Agricultural Science*. Vol 6.
- Amin M, Amanullah M, Akbar A, 2014. Time Series Modeling for Forecasting Wheat Production of Pakistan. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 24 (5): Page:1444-1451.
- Anonim, 2010. ARIMA Modelling and Forecasting. [http://people.bath.ac.uk/bm232/EC50162/ARIMA A%20Model.ppt](http://people.bath.ac.uk/bm232/EC50162/ARIMA%20Model.ppt) (Erişim Tarihi: 10.03.2019).
- Awal MA, Siddique MAB, 2011. Rice Production in Bangladesh Employing by ARIMA Model. *Bangladesh J. Agril. Res.* 36 (1): 51-62.
- Ayyıldız B, Gürler AZ, 2017. Türkiye'de Seçilmiş Önemli Tarla Ürünleri Bazında Ekiliş Alanı, Üretim, Verim Değişimleri ve Projeksiyon Sonuçları. *Journal of Current Researches on Social Sciences (JoCRESS)*, 2017 (7), Issue: 1.
- Başer U, Bozoğlu M, Eroğlu NA, Topuz BK, 2018. Forecasting Chestnut Production and Export of Turkey Using ARIMA Model. *Turkish Journal of Forecasting* vol. 2, pp.27-33.
- Berk A, 2016. Türkiye'de Kuru Fasulye Üreten İşletmelerin Ekonomik Analizi ve Etkinliklerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Bolat M, Ünüvar Fİ, Dellal İ, 2017. Türkiye'de Yemlik Baklagillerin Gelecek Eğilimlerinin Belirlenmesi, Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi (TEAD), 2017 3(2): 7-18.
- Bircan H, Karagöz Y, 2003. Box-Jenkins Modelleri ile Aylık Döviz Kuru Tahmini Üzerine Bir Uygulama. *Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi* (6) 2003 / 2: 49-62.
- Dasyam R, Pal S, Rao VS, Bhattacharyya B, 2015. Time Series Modeling for Trend Analysis and Forecasting Wheat Production of India. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology* Citation: IJAEB: 8(2): 303-308.
- Dobre I, Alexandru AA, 2008. Modelling Unemployment Rate Using Box-Jenkins Procedure.
- Gujarati D, 2011. Temel Ekonometri. İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- Hendikawati P, 2015. Forecasting Data Time Series Methods and Applications with Minitab & EViews. Semarang: FMIPA UNNES Publisher.
- Hyndman RJ, 2001. Box-Jenkins Modelling. <https://robjhyndman.com/papers/BoxJenkins>, (Erişim Tarihi: 13.02.2019).
- İşıklar ZE, 2016. İMKB Ulusal 100 Endeksi Getiri Volatilitésinin Analizi Üzerine Bir Araştırma. Selçuk Üniversitesi, Sosyal ve Teknik Araştırmalar Dergisi, Sayı: 12; 245-260.
- ITC 2019, International Trade Center, (Erişim Tarihi.15.03.2019).
- Mensah EK, 2015. Box-Jenkins Modelling and Forecasting of Brent Crude Oil Price. Munich Personal RePEc Archive, MPRA Paper No. 67748.
- Özer OO, İlkdoğan U, 2013. Box Jenkins Modeli Yardımıyla Dünya Pamuk Fiyatının Tahmini. Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 10 (2);13-20.
- Özer OO, Yavuz GG, 2014. Box-Jenkins Modeli Yardımıyla Fındık Fiyatının Tahmini, XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi 3-5 Eylül 2014, 1689-1694.
- Saner G, Adanacıoğlu H, Zakiyeh ., 2018. Türkiye'de Bal Arzı ve Talebi için Öngörü. *Turkish Journal of Agricultural Economics*, 24 (1); 43-51.
- Şehirli ST, Gençtan M, Avcı N, Zencirci N, Uçkesen B, 2000. Türkiye Tahıl ve Yemlik Baklagil Üretimine Bugünkü ve Gelecekteki Boyutları, Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi. Cilt 1, 431-453.
- Tabe-Ojong, M., Mausch, K, 2017. Impacts of Improved Chickpea Adoption on Smallholder Production and Commercialization in Ethiopia. Conference on International Research on Food Security, Natural Resource Management and Rural Development. Tropentag, Germany.
- TOB, 2019. Tarım ve Orman Bakanlığı İstatistikleri, <http://www.tarim.gov.tr> (Erişim Tarihi: 14.03.2019).
- TÜİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 15.03.2019).
- Uzunöz M, 2013. Türkiye'de Baklagil Ürünlerinde İç Ticaret Hadleri, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 26 (1); 29-37.
- Yılmaz H, Demircan V, 2005. Türkiye'de Nohut Üretim Maliyeti ve Gelirinin İller Arası Karşılaştırılması Olarak İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 (4); 37-46.

Rize İli Merkez İlçesinde Konut Fiyatlarının Hedonik Fiyat Modeliyle Değerlemesi

İsmet GÜLER¹ Uğur BAŞER^{2*} Mehmet BOZOĞLU²

ÖZET: Araştırmanın amacı, konuta ait fiziksel ve mekânsal özellikler kullanılarak Rize ili Merkez ilçesinde konut fiyatını etkileyen faktörleri belirlemektir. Araştırmanın verileri, Rize ili Merkez ilçesinde 2016 yılında konut alan 100 hane halkıyla yapılan anketlerden elde edilmiştir. Konut fiyatını etkileyen faktörlerin tespitinde hedonik fiyat modelinden yararlanılmıştır. Araştırma modeli, konut fiyatlarındaki değişimin %62.1'ini açıklayabilmektedir. Model sonuçlarına göre konutun net alanı, konut malzeme kalitesi, ısıtma sistemi, semtin sosyo-ekonomik düzeyi ve deniz manzarası konut fiyatını pozitif yönde etkilerken, konutun yaşı negatif yönde etkilemektedir. Konutun gerçekleşen alış-satış fiyatı ile model yardımıyla tahmin edilen konut fiyatı arasında ortalama %11.1'lik fark bulunmuştur. Bu sonuçlar, araştırma bölgesindeki konutların fiyatlarının tespit edilmesinde modelin kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Konut fiyatı, hedonik fiyat, Rize.

Valuation of House Prices in the Central District of Rize Province Using an Hedonic Price Model

ABSTRACT: The aim of the study was to determine the factors affecting the housing price in the central district of Rize province by using the physical and spatial features of the house. The data of the study was obtained from the surveys conducted by 100 households who bought a house in the central district of Rize province in 2016. Hedonic Price Model was used to determine the factors affecting the housing price. The research model explained 62.1% of the variance in the housing prices. According to the model results, net area of the house, housing material quality, heating system, socio-economic level of the district and sea view positively affected the housing prices while the age of the house negatively affected the housing prices. There was an average of 11.1% differences between the actual housing prices and estimated housing prices. These results indicate that the model can be used to determine the prices of housing in the research area.

Keywords: Housing price, hedonic price, Rize

¹ İsmail GÜLER (Orcid ID: 0000-0002-2846-0776), Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rize, Türkiye

² Uğur BAŞER (Orcid ID: 0000-0003-4961-2764) Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Samsun, Türkiye.

² Mehmet BOZOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-8333-1865) Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Uğur BAŞER, e-mail: ugur.baser@omu.edu.tr

GİRİŞ

Konut, tarih boyunca insanların en temel gereksinimlerinden biri olan barınma ihtiyacını karşılamaktadır. Barınma gereksinimi, ilk çağlarda doğadan veya diğer kabilelerden gelebilecek saldırılardan koruma amacıyla kullanılan mağaralar ile karşılanmıştır. Daha sonra medeniyet ve teknolojik gelişmelerle modern barınaklar inşa edilmiş ve konut barınmanın dışında birçok fonksiyonu yerine getiren bir mekân haline gelmiştir.

Konut uzun ömürlü bir mal olması sebebi ile dayanıklı bir tüketim malıdır. Ortalama bir konutun ömrü yaklaşık olarak 70 yıl iken, gerekli bakım ve onarımlarla ömrü 150-200 yıla kadar çıkabilmektedir (Çalmaşur ve Aysin, 2019). Bundan dolayı konut, önemli bir yatırım aracı olarak da değerlendirilen bir mal haline gelmiştir. Konut fiyatları ve yatırımları, konut arzı ve talebini belirleyen faktörlerle birlikte, ülkenin enflasyon ve faiz oranları gibi makroekonomik göstergelerinde yaşanan gelişmelerden de

etkilenmektedir. Bununla birlikte, konut sektörü ile imalat ve makine sanayi gibi sektörle girdi-çıkı ilişkisine sahiptir. Bundan dolayı konut yatırımları, bu sektörleri canlandırmakta ve istihdam alanını da genişletmektedir (Kördiş ve ark., 2014).

Türkiye’de 2018 yılında 1.37 milyon konut satılmış olup, bunların %47.3’ünü ilk satışlar (yeni yapılan konut satışları) oluşturmaktadır. Türkiye’de son beş yılda konut satışları %18.85 artmıştır. Rize’de 2018 yılında 3504 adet konut satışı gerçekleşmiş olup, bu satışların %54.7’sini ilk satışlar oluşturmaktadır. Türkiye’deki toplam konut satışlarının %0.25’i Rize’de gerçekleştirilmiştir. Rize’de 2013 yılından günümüze kadarki konut satışlarında %18.09 artış olmuştur (Çizelge 1). Rize’deki nüfus ve diğer yaşanan gelişmelere bağlı olarak konut satışları da artmaktadır. Rize ili 2018 yılı itibariyle 348,608 nüfusa sahip olup, ilin nüfusu 2008 yılından bugüne %9.14 oranında artış göstermiştir. Rize ili Merkez ilçesi ise nüfusun %40.5’ini oluşturmaktadır (TÜİK, 2019).

Çizelge 1. Türkiye ve Rize’de ilk ve ikinci el konut satışları (TÜİK, 2019).

Yıllar	Rize					Türkiye				
	İlk satış	%	İkinci el satış	%	Toplam	İlk satış	%	İkinci el satış	%	Toplam
2013	1608	54.20	1359	45.80	2967	529,129	45.73	628,061	54.27	1,157,190
2014	1675	53.16	1476	46.84	3151	541,554	46.47	623,827	53.53	1,165,381
2015	1527	48.93	1594	51.07	3121	598,667	46.43	690,653	53.57	1,289,320
2016	1733	50.47	1701	49.53	3434	631,686	47.09	709,767	52.91	1,341,453
2017	1905	50.56	1863	49.44	3768	659,698	46.81	749,616	53.19	1,409,314
2018	1919	54.77	1585	45.23	3504	651,572	47.37	723,826	52.63	1,375,398

Günümüzde konutun güvenli bir yatırım aracı olarak görülmesi, insanları konut tedarikine yönlendirmektedir. Ayrıca gelişen teknoloji ile beraber birçok dayanıklı tüketim malında olduğu gibi konut yapısı ve kalitesine birçok özellik eklenmiştir. Bu özelliklerin konut fiyatlarına etkisinin araştırılması, yapılacak olan yatırımlara ışık tutacaktır. Konut piyasası mekânsal piyasalardır ve her bölge içerisinde farklı karakteristik özellikler sergilemektedir. Konut

fiyatları karakteristik özelliklerin dışında fiziksel ve çevresel özelliklerden de etkilenmektedir.

Konut vergiye de konu olan önemli bir gayrimenkuldür. Gelir Vergisi Kanunu'nun 80'inci maddesi uyarınca gayrimenkul alış tarihinden itibaren 5 yıl içinde satışının gerçekleşmesi durumunda, "gayrimenkul değer artış kazancı" adı altında gelir vergisine konu olmaktadır. Aynı zamanda Gelir Vergisi Kanunu'nun 70'inci maddesine göre

gayrimenkullerin kiraya verilmesi verginin bir konusunu oluşturmaktadır (Anonim, 1960). Bunların dışında yıllık olarak bina, arsa, arazi veya işyeri gibi taşınmaz mal varlıklarından alınan emlak vergisi de bulunmaktadır. Konutlarda yaşanan teknolojik gelişmeler ile fiziksel ve çevresel özelliklerin fiyat üzerine etkisinin araştırılması, yapılacak olan yatırımlara yol gösterici olacağı gibi birçok vergi unsuruna konu edinen gayrimenkul fiyatlarının tahmin edilmesi, vergilendirmelere de yardımcı olacaktır.

Türkiye'nin farklı bölgelerinde konut fiyatlarının tahminine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Çalmaşur ve Aysin, 2019; Cui ve ark., 2018; Afşar ve ark., 2017; Ghorbani ve Afgheh, 2017; Çiçek ve Hatırlı, 2016; Bulut ve ark., 2015; Daşkiran, 2015; Kördiş ve ark., 2014; Yayar ve Gül, 2014; Opoku ve Abdul-Muhmin, 2010). Bu çalışmalardan Çalmaşur ve Aysin (2019) TRA1 Bölgesindeki yaptıkları çalışmada konut fiyatlarını etkileyen en önemli değişkenleri; konutun genişliği, oda sayısı ve konutun şehir merkezinde olması şeklinde belirlemiştir. Cui ve arkadaşları (2018) Çin Beijing'de yaptıkları çalışmada; konutun büyüklüğü ve yaşı ile birlikte bölgede bulunan okulların kalitesinin konut fiyatlarını etkileyen en önemli değişkenler olarak tespit etmiştir. Afşar ve arkadaşları (2017) çalışmasında konut fiyatını konutun büyüklüğü, oda sayısı, banyo sayısı, merkezi ısıtma kullanılması, asansörün bulunması, otoparkın bulunması, ankastre mutfağının olması, ebeveyn banyosunun bulunması, konutun birinci katta bulunması ve bulunduğu mahallenin önemli olduğunu ortaya koymuştur. Ghorbani ve Afgheh (2017) İran' da konut fiyatını etkileyen faktörleri hedonik model ve yapay sinir ağları yaklaşımıyla karşılaştırmıştır. İki yaklaşımda önemli faktörler olarak alan, dekorasyon, yaş, klima, asansör, balkon ve önemli merkezi yerlere uzaklık olduğunu tespit etmiştir. Çiçek ve Hatırlı (2016) Isparta ilindeki konut fiyatını etkileyen önemli değişkenleri; şehir merkezine uzaklık, konutun muhiti, hava kirliliği, konutun

büyüklüğü, konutun yaşı, oda sayısı, kaloriferli olması, otoparkının olması ve güney cephede olması olarak belirlemiştir. Bulut ve arkadaşları (2015) Samsun ilinde yaptıkları çalışmada konut fiyatlarını konut büyüklüğünün pozitif, konut yaşının ise negatif yönde etkilediğini ortaya koymuşlardır. Daşkiran (2015) Denizli ilindeki konut fiyatlarını; konutun bulunduğu kat, asansör varlığı, oda sayısı, banyo sayısı, kaloriferli ısınma sisteminin varlığı, eğitim ve sağlık kuruluşları ile şehir merkezine yakınlığın istatistiki olarak anlamlı bir şekilde etkilediğini ortaya koymuşlardır. Kördiş ve arkadaşları (2014) Antalya ilindeki konut fiyatlarını; konutun genişliği, yüksek gelirli bölgede olması, deniz manzaralı olması, kapalı oto parkın olması, daire olması, denize yakınlığı, ısınma sisteminin olması ve asansörü olması şeklindeki faktörlerin etkilediğini tespit etmişlerdir. Yayar ve Gül (2014) ise Mersin'deki konut fiyatlarını; konut alanı, mutfak büyüklüğü, pazara uzaklık, banyo sayısı, garajın varlığı, merkezi uydu sisteminin varlığı, özel güvenlik ve asansörün varlığının pozitif, konutun bahçeye sahip olması, site içinde olması, toplu taşıma araçlarına uzak olması ve eski olmasının ise negatif yönde etkilediğini ortaya koymuşlardır. Opoku ve Abdul-Muhmin (2010) yaptıkları çalışmada ise Suudi Arabistan'da düşük gelirli tüketicilerin konut tercihlerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, finansal durum, özel yaşam alanı ve konutun estetik yönü, en önemli öncelikler olarak ortaya konmuştur. Yapılan incelemeler kapsamında Rize'de konut fiyatlarını, konuta ve mekânsal özelliklerine ait faktörlere bağlı olarak ortaya koyan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, konuta ait fiziksel ve mekânsal özellikler kullanılarak Rize ili Merkez ilçesinde konut fiyatını etkileyen faktörleri belirlemektir.

Çalışmada giriş bölümünde çalışmanın amacı, önemi ve ilgili literatüre değinilmiştir. İkinci bölümde araştırmada kullanılan materyal ve yöntem ortaya konulmuş, üçüncü bölümde

araştırmanın bulguları ve dördüncü bölümde ise sonuç ve önerilere yer verilmiştir.

MATERYAL YÖNTEM

Materyal

Araştırmanın verileri, Rize ili Merkez ilçesinde 2016 yılında konut alımı yapan ve rastgele seçilen 100 hane halkıyla yüz yüze anketlerden temin edilmiştir. Anketlerle hane halkı temsilcilerine konuta ait fiziksel ve mekânsal özellikler ile birlikte hane halklarının sosyo-demografik özelliklerine yönelik sorular da yöneltilmiştir. Bununla birlikte, araştırmada TÜİK verilerinden de yararlanılmıştır.

Yöntem

Araştırmada konut fiyatını etkileyen faktörlerin tespitinde, hedonik fiyat modelinden yararlanılmıştır. Hedonik fiyat yöntemi, belirli bir malın fiyatını malın sahip olduğu özelliklerin değer toplamları olarak değerlendiren ve her bir özelliğin değerini regresyon analizi kullanarak tahmin eden bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Shimizu ve ark., 2010). Hedonik fiyat modeli ilk olarak 1939 yılında Andrew Court tarafından “Hedonic Price Indexes With Automotive Examples” adlı çalışmada otomobil endüstrisine ilişkin fiyat endeksini ortaya koymak amacıyla ele alınmıştır. Daha sonra Amerikalı araştırmacı Kelvin John Lancaster (1966), Lancaster Tercih Teorisi adlı bir teori ortaya koymuş ve ürün talebinin, ürünün kendisine değil, özelliklerine bağlı olduğunu iddia etmiştir. Son olarak Lancaster Tercih Teorisini ortaya atan Amerikalı iktisatçı Rosen (1976), ilk hedonik piyasa denge arz ve talep modelini ürün özelliklerine dayalı olarak ortaya koymuştur. Modelde mallar, onlara ait karakteristiklerin toplamı olarak ele alınmıştır (Rosen, 1976).

Hedonik fiyat yöntemi bir takım avantaj ve dezavantajları da içermektedir. Hedonik fiyat yönteminin avantajları, tüketicilerin gerçekçi tercihlerini ön plana çıkarması, mal fiyatlarının piyasa içinde hangi değişkenlere göre belirlendiğini açıklaması, ürün özellikleri hakkındaki birçok kaynaktan bilgi elde

edebilmesi ve güvenilir verileri kullanması iken, dezavantajları olarak veri toplama maliyetinin yüksek ve çevresel faktörlere ilişkin veri elde etmenin sınırlı olması, yöntemin sonuçları ağırlıklı olarak modele eklenen değişkenlere bağlı olması, faiz oranı ve enflasyon gibi bazı makro değişkenlerinde satın alma isteğini yönlendirebilmesi gibi etkenler sayılabilir (Ayvaz, 2002).

Konut fiyatına etki eden faktörlerin tespit edilmesine yönelik çalışmalarda, hedonik fiyat yöntemi yaygın kullanılan yöntemlerdendir (Çalmaşur ve Aysin, 2019; Cui ve ark., 2018; Çiçek ve Hatırlı, 2016; Bulut ve ark., 2015; Daşkiran, 2015; Kördiş ve ark., 2014; Yayar ve Gül, 2014; Shimizu ve ark., 2010). Araştırmada konuta ait fiziksel ve mekânsal özellikler yardımıyla konut fiyatının tahmin edilmesinden dolayı hedonik fiyat yöntemi seçilmiştir. Hedonik fiyat modelinin oluşturulmasında konut fiyatı bağımlı, konut fiyatına etki edecek ve literatürden yararlanılarak elde edilen 21 adet değişken ise bağımlı değişken olarak modele dâhil edilmiştir. Fakat değişkenler arasında meydana gelen çoklu bağlantı (multicollinearity) sorunu nedeniyle, değişkenlerin korelasyon matrisinden de yararlanarak bazı değişkenler göz ardı edilmiştir. Modelde kullanılan değişkenler ve değişkenlerin konut fiyatı üzerine beklenen etkileri Çizelge 2’de verilmiştir.

Araştırmada süreklilik gösteren değişkenlerin normal dağılıp dağılmadığı, Kolmogorov-Simironov normallik testi ve çarpıklık basıklık değerlerine bakılarak belirlenmiştir. Konut fiyatlarının normal dağıldığından dolayı matematiksel kalıp olarak doğrusal fonksiyon kullanılmış olup, regresyon modelinin tahmininde ise en küçük kareler yönteminden yararlanılmıştır. Oluşturulan model aşağıdaki gibidir;

$$P = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \dots \dots \dots \beta_n X_n + u_i \quad (1)$$

Oluşturulan modelde p , konut fiyatını, X_1, X_2, \dots, X_n konuta ait özellikleri gösteriyorken, β_0 sabit terimi, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ açıklayıcı değişkenlere

ait katsayıları, u_i ise hata terimini ifade etmektedir. Hedonik fiyat modelinde çoklu bağlantı sorunu için, varyans enflasyon faktörü (VIF) değerlerine bakılmıştır. Modelde, 5 ve üzerine VIF değerine sahip bağımsız değişkenler

göz ardı edilmiştir. Araştırmada ortalamalar arasındaki farklılığın tespitinde t testi ve F testi, değişkenler arasındaki ilişkilerin ortaya konulmasında ise korelasyon analizinden yararlanılmıştır.

Çizelge 2. Konut fiyatı modeli değişken tanımları

Bağımlı değişken	Birimi	Beklenen etki
Konut fiyatı	Konut satış fiyatı (₺)	
Bağımsız değişkenler		
Konutun yaşı	Yıl	-
Konutun net alanı	Metre kare (m ²)	+
Asansör	1=Var 0=Yok	+
Deniz manzarası	1=Var 0=Yok	+
Evin güneş alması	1=Evet 0=Hayır	+
Sahile uzaklık	Metre (m)	-
Semtin sosyo-ekonomik statüsü	1=Yüksek 0=Diğer	+
Oda sayısı	1=3 ve daha fazla 0=Diğer	+
Ev malzeme kalitesi	1=Orta ve üzeri 0=Diğer	+
Ev ısıtma sistemi	1=Doğalgazlı 0=Diğer	+

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada görüşülen kişilerin ortalama hane halkı geliri 4540 ₺/ay olup, %85'i evlidir. Hane halkı geliri ile satın alınan konut fiyatı arasında orta seviyede korelasyonda bulunmuştur (corr:0.573 p<0.01). Ayrıca görüşülen kişilerin %75'inin kamuda çalıştığı tespit edilmiştir. Satın alınan evlerin ise ortalama 8 katlı olduğu, %88'inin ara kat olduğu ve %98'inin apartman dairesi olduğu ortaya konmuştur. Bununla beraber satın alınan konutların %49'u ise cadde üzerindedir.

Araştırmada bağımlı değişken olarak ele alınan konut fiyatı ortalama 156,298 ₺ olup, ortalama konut yaşı 8 yıldır. Satın alınan konutların ortalama net alanı 123 m² olup, konut fiyatının beklenildiği gibi konut yaşı ile negatif (corr: -0.661 p<0.01), konut net alanı ile pozitif korelasyona sahiptir (corr: 0.529 p<0.01). Ayrıca konutların %87'si asansörlü, %60'ı deniz manzaralı, %85'i ise güneş almaktadır. Yapılan t testi sonuçlarına göre konutların asansörlü, deniz manzaralı ve güneş almasıyla konut fiyatı arasında anlamlı bir ilişki de bulunmuştur (p<0.01). Satın alınan konutların ortalama sahile

uzaklığı 1560 metredir ve konut fiyatıyla çok düşük korelasyona sahiptir (corr: -0.181 p<0.10). Konutların %19'u sosyal statüsü yüksek olan semtlerde bulunmakta iken, %94'ü 3 ve daha fazla odası olan konutlardan oluşmakta, %92'sinin malzeme kalitesi orta ve üzeri, %86'sı ise doğalgazlıdır. Semtin sosyo-ekonomik statüsü, konutun en az 3+1 oluşu, konut malzeme kalitesinin orta ve üzeri oluşu ve ısıtma sisteminin doğalgazlı olması ile konut fiyatı arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur (Çizelge 3).

Hedonik fiyat modeli sonucuna göre, modele dâhil edilen açıklayıcı değişkenlerle konut fiyatında meydana gelen değişimin %62.1'i açıklanabilmektedir. Geriye kalan %37.9'luk değişim ise modele dâhil edilmeyen değişkenlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, araştırmada kullanılan model bir bütün olarak da anlamlıdır (F prob<0.001). Model sonuçlarına göre konutun yaşı, net alanı ve konut malzeme kalitesi %1 düzeyinde, deniz manzaralı olması, semtin sosyo-ekonomik düzeyi ve ısıtma sistemi %5 düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Bu değişkenlerden konutun net

alanı, konut malzeme kalitesi ve ısıtma sisteminin doğalgazlı olması, deniz manzaralı olması ve semtin sosyo-ekonomik düzeyi konut fiyatını

pozitif etkilerken, konutun daha yaşlı olması beklenildiği gibi konutun fiyatını negatif yönde etkilemektedir.

Çizelge 3. Hedonik fiyat modelinde kullanılan değişkenlere ait genel özellikler

	En küçük	En büyük	Ortalama	Std. Sapma
Bağımlı değişken				
Konut fiyatı (₺)	45000.0	300000.0	156298.95	43400.78
Bağımsız değişkenler				
Konutun yaşı (yıl)***	0	35.0	8.66	7.67
Konutun net alanı (m ²)***	75.0	185.0	123.530	18.56
Oda sayısı (%)**			94.0	
Ev malzeme kalitesi (%)**			92.0	
Ev ısıtma sistemi (%)*			86.0	
Asansör (%)***			87.0	
Deniz manzarası (%)***			60.0	
Evin güneş alması (%)***			85.0	
Sahile uzaklık (m)*	0	7000	1560.0	1643.0
Semtin sosyo-ekonomik statüsü (%)**			19.0	

***%1, **%5, *%10 düzeyinde istatistiksel olarak önemlidir.

Araştırma sonuçlarına göre konut malzeme kalitesi konut fiyatını etkileyen en önemli değişkendir. Malzeme kalitesi orta ve üzeri olan konutların, malzeme kalitesi düşük olan konutlara göre 38109 ₺ daha fazla bir fiyata sahiptir. Malzeme kalitesi, konut talebini ve maliyetini artıran önemli bir unsurdur. Bu durum araştırma sonucuna da yansımış ve malzeme kalitesinin fiyatı arttırdığı tespit edilmiştir. Araştırmada konut fiyatını etkileyen önemli bir değişkende konutun ısıtma sistemidir. Isıtma sistemi doğalgazlı olan evlerin fiyatı, diğer evlere göre 19783 ₺ daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde Türkiye'nin tüm illerine ulaşan doğalgazın çevre dostu, her an kullanıma hazır ve ucuz olması sebebiyle çok fazla tercih edilmektedir. Bu durum, araştırma sonuçlarına da yansımış ve doğalgazlı evlerin fiyatının daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Çalmaşur ve Aysin (2019) yapmış oldukları çalışmada benzer bulgulara ulaşmış ve doğalgazın konutun değerini artırdığını ortaya koymuşlardır. Doğalgaza alternatif olan kalorifer sistemli konutların, konut değerini pozitif etkilediğini ortaya koyan çalışmalar da bulunmaktadır (Daşkıran, 2015; Yayar ve Karaca, 2014; Üçdoğruk, 2001). Merkezi ısıtmanın konut fiyatını negatif etkilediği

çalışmalara da rastlanmıştır (Afşar ve ark., 2017). Konut fiyatını etkileyen önemli bir özellik de konutun bulunduğu semtin sosyo-ekonomik statüsüdür. Sosyo-ekonomik statüsü yüksek olan semtlerin sosyal ve fiziksel imkânları daha geniş olabilmektedir. Ayrıca daha güvenli ve nezih mekânlar olmasından dolayı, hane halkları tarafından daha çok tercih edilmektedir. Araştırmada sosyo-ekonomik statüsü yüksek olan semtlerdeki konut fiyatlarının 16535 ₺ daha yüksek olduğu ortaya konmuştur. Kördiş ve arkadaşları (2014) da konutun yüksek gelirli bölgede olmasının, konut fiyatını artırdığını tespit etmiştir. Çalmaşur ve Aysin (2019) araştırmalarında benzer bulgulara ulaşmış ve konutun yaşam merkezlerine yakın olmasının konut fiyatını artırdığını belirtmiştir. Mirasyedi (2006) çalışmasında ise alışveriş merkezine uzaklık faktörünün konut değerini etkileyen önemli bir değişken olduğunu belirtmiştir. Konutun manzarası, konutun değerini etkileyen diğer bir önemli değişkendir. Özellikle deniz manzaralı olan konutlar daha çok talep edilmekte ve bu durum, konut fiyatına artış şeklinde yansımaktadır. Bu araştırmada da konutun deniz manzaralı olmasının, konut fiyatını 15895 ₺ artırdığı ortaya konulmuştur. Deniz manzarasının

konut fiyatını artırdığı, diğer birçok çalışmanın sonucuna da yansımıştır (Kördiş ve ark., 2014; Ecer, 2014; Bulut ve ark., 2014). Çalmaşur ve Aysin (2019) de doğa ve şehir manzaralı konutların fiyatının daha fazla olduğunu tespit etmiştir. Konutun yaşı ve konutun alanı, konut fiyatını etkileyen diğer önemli değişkenlerdir. Konutun yaşının 1 yaş artması, konut fiyatını 3483 ₺ azaltıyorken, konutun 1 m² artması

konutun fiyatını 824 ₺ arttırdığı tespit edilmiştir (Çizelge 4). Birçok araştırmada konut yaşının artmasının fiyatı azalttığı (Çalmaşur ve Aysin, 2019; Ghorbani ve Afgheh, 2017; Daşkiran, 2015; Çiçek ve Hatırlı, 2015; Yayar ve Gul, 2014; Kördiş ve ark., 2014; Yankaya ve Çelik, 2005), konut alanının artmasının ise fiyatı artırdığı ortaya konmuştur (Çalmaşur ve Aysin, 2019; Kördiş ve ark., 2014; Üçdoruk, 2011).

Çizelge 4. Hedonik regresyon sonuçları

	B	Std. Hata	t	p
Sabit terim	60553.3**	27039.3	2.239	0.028
Konut yaşı	-3483.1***	515.6	-6.755	0.000
Konutun net alanı	824.4***	171.6	4.802	0.000
Oda sayısı	21581.9	15912.4	1.356	0.179
Konut malzeme kalitesi	38109.5***	14500.1	-2.628	0.010
Isıtma sistemi	19783.1**	8376.4	2.362	0.020
Asansör	6453.2	9173.6	-.703	0.484
Deniz manzarası	15895.4**	6150.7	2.584	0.011
Güneş alması	10016.9	7498.0	1.336	0.185
Sahile uzaklık	-2.097	2011.6	1.043	0.300
Semtın sos-eko düzeyi	16535.8**	7285.0	2.270	0.026
F değeri				16.704***
R ²				66.0
Düzeltilmiş R ²				62.1

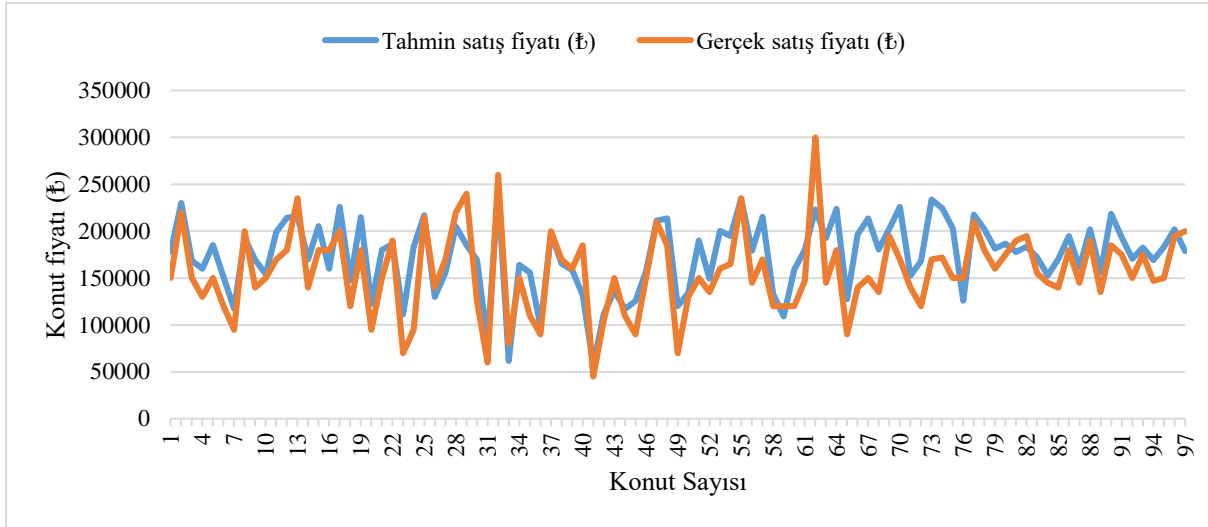
***%1, **%5 düzeyinde istatistiksel olarak önemlidir

Elde edilen hedonik modelde, konuta ait özellikler yerine konulmuş ve modelin gerçek konut fiyatlarını tahmin edip etmediği sınanmıştır. Araştırma kapsamında incelenen 100 konutun gerçekleşen ortalama fiyatı 156,299 iken, hedonik fiyat modeliyle tahmin edilen ortalama konut fiyatı 173,723 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan gerçekleşen ve tahmin edilen ortalama konut fiyatları arasındaki %11.1'lik bir farkın bulunduğu anlaşılmakta

olup, araştırmada ortaya koyulan modelin konut fiyatlarının belirlenmesinde kullanılabileceği anlaşılmaktadır (Çizelge 5). Şekil 1.'de hedonik fiyat modeliyle tahmin edilen konut fiyatları ile gerçek konut fiyatları arasındaki farklılaşma ve kırılmalar daha net görülebilmektedir. Tahmin edilen kimi fiyatlarda aşırı uç değerler olsa da, genel olarak gerçek konut fiyatları ile tahmin edilen fiyatların örtüştüğü anlaşılmaktadır.

Çizelge 5. Hedonik model tahmin sonuçları ile konut fiyatlarının karşılaştırılması

	En küçük (₺)	En büyük (₺)	Ortalama (₺)
Gerçek fiyat (₺)	45000.0	300000.0	156298.9
Tahmin fiyat (₺)	57265.5	243964.1	173723.4
Mutlak fark (₺)	12265.5	56035.9	17424.45
Fark (%)	27.30	-18.70	11.10



Şekil 1. Gerçek ve tahmin edilen konut fiyatı (₺)

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde konut, insanların yalnızca barındığı yer değil, birçok fonksiyonu yerine getiren mekân haline gelmiştir. Araştırmada Rize ili Merkez ilçesindeki konut fiyatlarını etkileyen faktörlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırmanın verileri, tesadüfi olarak seçilmiş ve konut satın alan 100 hane halkıyla yüz yüze anketlerden elde edilmiştir. Oluşturulan hedonik modelin açıklama gücü %62.1 olup, konutun net alanı, konut malzeme kalitesi, ısıtma sisteminin doğalgazlı olması, deniz manzaralı olması ve semtin sosyo-ekonomik düzeyi konut fiyatını pozitif, konut yaşının artmasının ise negatif yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca gerçek fiyat ile tahmin fiyat arasındaki ortalama fark %11.1 olarak bulunmuştur.

Günümüzde Rize’de, nüfus ile birlikte konut talebi artmaktadır. Artan bu taleple birlikte konut ihtiyacını gidermek için yatırımlar yapılmaktadır. Konut fiyatını etkileyen faktörlerin ortaya konulması, girişimciler ve yatırımcıların yatırım kararlarına önemli bir enformasyon sağlayacak ve konutun ve mekânına dair hangi özelliğin konutun fiyatına ne düzeyde etki edeceğine ışık tutacaktır. Böylelikle araştırma sonuçları, gayrimenkul yatırımcılarının ve alıcıların doğru karar vermelerine faydalı olacaktır. Bundan dolayı, konuta ve mekânına ait özelliklerin dikkate alınarak konut fiyatlarının

tahmin edilmesine yönelik yapılacak yerel düzeydeki ve güncel çalışmaların artırılması, gayrimenkul pazarlamasına önemli katkılar sağlayacaktır.

Araştırmanın en önemli kısıtı, oluşturulan modelin tek yıllık verilere dayanmasıdır. Çok yıllık verilerin kullanıldığı modeller daha değerli olacaktır. Ayrıca konut kredisi faiz oranlarının konut talebine olan etkisinin araştırıldığı çalışmalarda önemli araştırma konuları arasındadır.

KAYNAKLAR

- Afşar A, Yılmazel Ö, Yılmazel S. 2017. Konut fiyatlarını etkileyen faktörlerin hedonik model ile belirlenmesi: Eskişehir Örneği. Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, (37), 195-205.
- Anonim, 1960. Gelir vergisi kanunu. Resmi Gazete Kanun Numarası: 193, Sayı: 10700. Kabul Tarihi: 31/12/1960.
- Ayvaz Ö, 2002. Emlak fiyatlarının hedonik model ile araştırılması, İzmir Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir, 112921.
- Bulut H, Öner Y, İslamoğlu E, 2015. Samsun ili konut fiyatlarını etkileyen faktörlerin hedonik fiyat modeli ile incelenmesi. Alphanumeric Journal, 3(2): 121-130.
- Court A. T, 1939. Hedonic price indexes with automotive examples. In The Dynamics of Automotive Demand, ed. C. F. Roos, Vol. 17, 99–1. New York: General Motors.

- Cui N, Gu H, Shen T, Feng C, 2018. The impact of micro-level influencing factors on home value: A housing price-rent comparison. *Sustainability*, 10(12): 4343.
- Çalmaşur G, Aysin M. E, 2019. Konut fiyatlarına etki eden faktörlerin hedonik modelle belirlenmesi: TRA1 alt bölgesi üzerine bir uygulama. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi* (22):77-92
- Çiçek U, Hatırlı S, 2016. Isparta ilinde konut fiyatlarını etkileyen faktörlerin hedonik fiyat modeli ile analizi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 1(13): 98-114.
- Daşkiran F, 2015. Denizli kentinde konut talebine etki eden faktörlerin hedonik fiyatlandırma modeli ile tahmin edilmesi. *Journal of International Social Research*, 8(37): 850-857
- Ecer F, 2014. Türkiye'deki konut fiyatlarının tahmininde hedonik regresyon yöntemi ile yapay sinir ağlarının karşılaştırılması. In *International Conference On Eurasian Economies* (pp. 1-10).
- Ghorbani S, Afgheh S. M, 2017. Forecasting the house price for Ahvaz City: the comparison of the hedonic and artificial neural network models. *Journal of Urban Economics and Management*, 5(19): 29-44.
- Kördiş G, Sayım I, Mert M, 2014. Antalya'da konut fiyatlarını etkileyen faktörlerin hedonik fiyat modeli ile tahmin edilmesi. *Akdeniz Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 14(28): 103-132.
- Lancaster K, 1966. A new approach to consumer theory. *Journal of Political Economy* 74: 132-157.
- Mirasyedi, A. 2006. Konut Fiyatlarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi Üsküdar Örneği. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Opoku R. A, Abdul-Muhmin A. G, 2010. Housing preferences and attribute importance among low-income consumers in Saudi Arabia. *Habitat International*, 34: 219-227.
- Rosen S, 1976. A theory of life earnings. *The Journal of Political Economy*, Part 2: Essays In Labor Economics In Honor of H. Gregg Lewis, 84 (4): 45-67.
- Shimizu C, Takatsuji H, Ono H, Nishimura K. G, 2010. Structural and temporal changes in the housing market and hedonic housing price indices: a case of the previously owned condominium market in the Tokyo metropolitan area. *International Journal of Housing Markets and Analysis*, 3(4): 351-368.
- TÜİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu. <http://tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 06.03.2019)
- Üçdoğruk Ş, 2001. İzmir ilinde emlak fiyatlarına etki eden faktörler:Hedonik yaklaşım. *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 16(2): 149-161.
- Yankaya U, Çelik H. M, 2005. İzmir metrosunun konut fiyatları üzerindeki etkilerinin hedonik fiyat yöntemi ile modellenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 20(2): 61-79.
- Yayar R, Gül D, 2014. Mersin kent merkezinde konut piyasası fiyatlarının hedonik tahmini. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*. 14 (3): 87-99.

Drought Analysis in Ceyhan Basin Using Standardized Precipitation Index

Muhammed ÇUHADAR^{1*}, Ela ATIŞ²

ABSTRACT: Drought is defined as a disaster that affects vital activities negatively due to the decrease in the water supply caused by falling rainfall below normal levels observed over the years. Agricultural drought means that the moisture content in the soil is consistently falling below the climatically appropriate amount, so this directly affects vegetative production and indirectly affects animal production. This study aims to determine dry periods and areas in the Ceyhan Basin by using the Standardized Precipitation Index (SPI). Thus, policies that will reduce the effects of drought will be developed in the regions affected by drought. The SPI has several features that are more advanced than previous indexes, including simplicity and temporal flexibility, and allow for use in all timelines for water resources. The results have shown that the past five years have been dry and the drought has increased over the years, and it is also wiser to grow drought-resistant crops and use pressurized irrigation methods in Afşin and Elbistan, the driest districts of the basin, to improve water efficiency.

Key Words: Drought, precipitation, water efficiency, agriculture, SPI

Standart Yağış İndeksi İle Ceyhan Havzasında Kuraklık Analizi

ÖZET: Kuraklık, yağışların yıllar itibariyle gözlemlenen normal seviyelerinin altına düşmesiyle oluşan su arzında azalma sebebiyle yaşamsal faaliyetleri negatif yönde etkileyen bir afet olarak tanımlanır. Tarımsal kuraklık, topraktaki nem oranının iklimsel olarak uygun miktarın altına sürekli düşmesi, böylece bitkisel üretimi, dolaylı olarak hayvansal üretimi olumsuz etkilemesi anlamına gelir. Bu çalışma, Standart Yağış İndeksi (SPI) yöntemini kullanarak Ceyhan havzasında kurak dönemleri ve bölgeleri belirlemeyi amaçlamaktadır. Böylece kuraklığın etkilerini azaltacak politikalar kuraklıktan etkilenen bölgelerde geliştirilebilecektir. SPI, basitlik ve zamansal esneklik de dahil olmak üzere önceki indekslere göre daha gelişmiş olan ve su kaynakları için tüm zaman çizelgelerinde kullanılmasına izin veren çeşitli özelliklere sahiptir. Elde edilen sonuçlar, havzada son beş yılın kurak geçtiğini, kuraklığın yıllar itibari ile arttığını ve su verimliliğini artırmak için havzada en kurak ilçeler olan Afşin ve Elbistan'da kuraklığa dayanıklı bitki yetiştiriminin ve basınçlı sulama yöntemleri kullanımının daha akıllıca olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Kuraklık, yağış, su verimliliği, tarım, SPI

¹ Muhammed ÇUHADAR (Orcid ID: 0000-0003-0776-5893), Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Economics, Kahramanmaraş Turkey

² Ela ATIŞ (Orcid ID: 0000-0001-8011-8102), Ege University, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Economics, Bornova-İzmir, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Muhammed ÇUHADAR,, e-mail: muhammedcuhadar@gmail.com

This study is a part of Muhammed ÇUHADAR's PhD thesis. The study was presented as a summary paper at the 1st International GAP Agriculture and Livestock Congress held on 26 April 2018 in Şanlıurfa.

INTRODUCTION

Drought is one of the most important natural disasters that cause billions of dollars of loss every year in agriculture (Narasimhan and Srinivasan, 2005). Drought is defined as a disaster that affects vital activities in the negative direction due to the decrease in the water supply caused by falling rainfall below normal levels observed over the years (Kaplukan, 2013). Meteorological drought begins before the hydrological and agricultural drought. Therefore, the occurrence of prolonged and severe hydrological and agricultural droughts can be directly attributed to a meteorological drought. As rainfall variability in arid and semi-arid climate regions is very high, drought events in these climatic regions may cause greater ecological/economic losses (Ilgar, 2010).

Assessment based on the severity and duration of disasters, total economic loss, social impact, and durability; the drought event took place in the first place in 31 kinds of natural disasters that are effective in the world according to their importance. The uncertainty of the beginning and the end of the drought, increasing cumulatively, the impact on more than one source at the same time and the high economic size are the most important features that distinguish it from other natural disasters (Ilgar, 2010).

Drought, which can occur in all climates and cause great socioeconomic losses afterward, has attracted much more attention recently by scientists and decision makers (Li *et al.*, 2016). Also, drought is expected to be more frequent and harsh with limited and uncertain water supply due to raised water demand from population growth and climate change and variability (Kim *et al.*, 2015). Drought usually occurs by falling below the average amount of rainfall and the first sector to be affected by drought is agriculture due to its dependence on water resources and soil nutrient reserves at various stages of plant growth (Narasimhan and Srinivasan, 2005). At the same time, the agricultural sector is the one that will

provide the most significant benefit from the development of decisions that support reducing the effects of drought, the development of early warning and drought surveillance systems in the environment and society (Merkoci *et al.*, 2013).

The effects of the drought are first seen in the form of reduced soil moisture and high evaporation in agriculture. The drought has always had more severe consequences for agricultural communities compared to non-agricultural societies. Rural economies are mostly dependent on agriculture in most of the developing countries, and agriculture is mainly reliant on rainfall. Drought can cause both surface and underground water resources to be scarce and have catastrophic effects on breeding livestock products and crop production (Ashraf and Routray, 2013). Agricultural drought means that the moisture content in the soil is continually falling below the climatically appropriate amount, so this directly affects vegetative production and indirectly affects animal production in a negative way (Quiring and Papakryiakou, 2003). Measures against the drought need to be considered before a drought occurs. These measures should be enough to remove the long-term effects of drought (Keskiner *et al.*, 2016). It is necessary to determine the dangerous areas for drought and to carry out some activities to remove the destructive actions of the drought in these regions.

Drought is an essential natural event that has been studied seriously by many researchers for many years. However, the fact underlying the difficulties encountered in the study of such events is the inability to reach a definite knowledge of when the drought will begin, how long, how severe it will be, and the size of the area under its influence (Gümüş *et al.*, 2016). According to the survey results that the World Meteorological Organization has conducted in 87 countries, 74 countries including Turkey were determined that are the most affected by drought (Ilgar, 2010). Although studies on drought risk assessment -which aim to assess drought

vulnerability and monitor it- are still inadequate in Turkey, there has been an increase in drought-related studies in recent years as global warming has come to the fore (Reis and Dutal, 2016).

Several reports agree on the Mediterranean Basin as the region most affected by climate change (Aksoy and Can, 2012). According to regional climate projections made by the Turkish State Meteorological Service, Turkey has experienced one of the significant declines in rainfall in the Mediterranean Region (Republic of Turkey Ministry of Environment and Urbanization, 2016). According to these projections, the Mediterranean Region is among the regions where the lack of rainfall will be felt most in the 2015-2040 period. From 2041 through 2070, the Mediterranean Region is among the areas facing drought mostly. The Ceyhan basin is located in the Mediterranean Region. The fact that the Ceyhan Basin is situated in this critical region necessitates the analysis of climate and drought-related to this basin.

The purpose of this study is to perform drought analysis and to determine arid years and regions in the Ceyhan Basin by using the SPI method. Thus, policies that reduce the effects of drought were developed in the regions affected by drought. The Ceyhan basin is also an essential region for agricultural production. One of the most significant lowlands of Turkey is located on this region (Elbistan Lowland). Decreases in agricultural output in the case of drought will adversely affect the regional economy. It is necessary to determine the dangerous areas regarding dryness and carry out activities that eliminate the effects of drought in these regions in the basin.

For this purpose, the following questions were created to find solutions and develop policies:

- Which years were dry in the basin?
- Is the drought in recent years more than the previous ones?

- Does drought in the basin tend to increase from the past to the present?
- Which regions have been arid in the basin?
- Does drought tend to increase in dry and wet regions?
- What measures can be made to reduce the effects of drought in arid regions?

MATERIAL and METHOD

There are various methods to study temporal and spatial drought conditions. The Aridity Index (AI) method is a climatic index useful for recording the development of the drought phenomenon. Potential evaporation data is required to calculate with this index (Nastos *et al.*, 2013). Another method, the Percent of Normal Index (PNI), is known as the most straightforward drought index and is obtained by dividing the amount of rainfall at a given time interval by the average. Precipitation of 12 months or less can also be used in PNI calculations (Şimşek and Çakmak, 2010). Another method used in drought analysis is the Erinç Aridity Index (I-m), which is based on the average maximum temperature ratio, which is assumed to be caused by rainfall and evaporation deficit (Erinç, 1965; Türkeş, 2005). Palmer Drought Severity Index (PDSI) was created by Palmer (1965) to measure the cumulative dissipation of atmospheric moisture supply and demand in the surface. PDSI transforms past years' rainfall, humidity supply, and humidity demand into a hydrological calculation system (Dai *et al.*, 2004). The PDSI is based on a primitive water balance rather than entirely rainfall-based (Wells *et al.*, 2004).

Standardized Precipitation Index (SPI)

In this study, the Standardized Precipitation Index (SPI) method was used to analyze temporal and spatial drought in the Ceyhan Basin. The SPI has several features that are more advanced than previous indexes, including simplicity and temporal flexibility, and allows for use in all timelines for water resources. The only

meteorological variable needed in this method is rainfall. The most important advantage is that different time scales can be used to determine the effect of drought on underground and surface water resources and agricultural activities due to lack of rainfall. At least 30 years of rainfall records are used in this method. The precipitation time series is calculated as monthly rainfall. The SPI is obtained by dividing the difference of rainfall from average into standard deviations within the specified period (1, 3, 6, 9, 12, 24 months) (Yetmen, 2013).

The Standardized Precipitation Index method, which transforms the rainfall parameter into a single numerical value to define the drought

of regions with different climates, is described by Mckee *et al.* (1993). The SPI is obtained by dividing the difference of rainfall from average into standard deviations over a selected period, and is calculated as:

$$SYI_{ij} = \frac{X_{ij} - \mu_j}{\sigma_j} \dots\dots\dots(1)$$

In this equation: X_{ij} is the rainfall values observed in a “j” month; μ_j is the expected value of the rainfall series in the “j” months; σ_j indicates the standard deviation of the set (Keskiner, 2016). The drought classification according to the SPI is as follows (Table 1).

Table 1. Index values and classification according to the SPI method

SPI Index values	Drought Category
2.0 and above	Extremely wet
1.50 to 1.99	Very wet
1.00 to 1.49	Moderately wet
0 to 0,99	Mildly wet
-0.99 to 0	Mildly dry
-1.00 to -1.50	Moderately dry
-1.50 to -1.99	Severely dry
-2.0 and below	Extremely dry

Mckee et al., 1993.

Study Area

Ceyhan Basin is one of the 25 river basins in Turkey. The Ceyhan Basin, consisting of wide alluvial sand and steep mountainous terrain, goes into the interior of Central Anatolia from the Gulf of Iskenderun. Almost all of Kahramanmaraş and Osmaniye Provinces; Ceyhan and Yumurtalık Districts and a part of Yüreğir District and Kozan Districts of Adana Province are located within the boundaries of Ceyhan Basin. The Ceyhan River is born in Pınarbaşı location of Elbistan District and flows into the Gulf of Iskenderun (TÜBİTAK, 2010). Figure 1 shows the location of the Ceyhan Basin.

Rainfall Data

A minimum of 30 years’ rainfall data is required to perform drought analysis with the SPI

method. For this reason, to investigate the drought situation of the Ceyhan Basin, rainfall data of 1986-2017 of the precipitation stations belonging to the basin were taken from the Turkish State Meteorological Service. There are nine stations in the basin where rainfall recordings are available at least in the last 30 years. These stations were determined as Kahramanmaraş, Elbistan, Afşin, Göksun, Osmaniye, Ceyhan, Kozan, Yumurtalık and Gölbaşı. The locations of the stations of which rainfall data were received are as follows (Figure 1).

The following table shows the average, maximum and minimum annual and monthly rainfall of the locations in the Ceyhan Basin between 1986-2017 (Table 2).

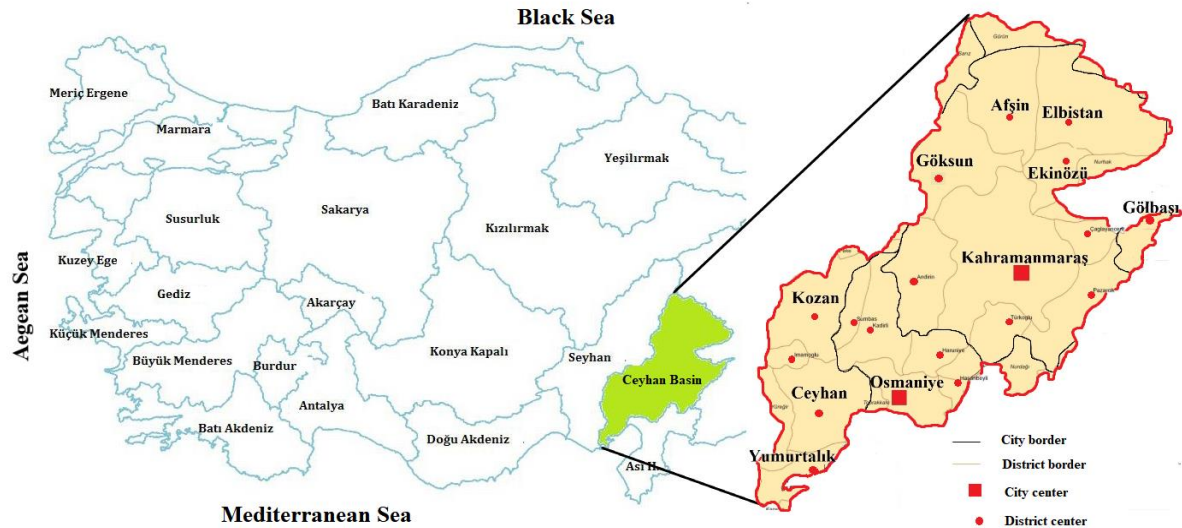


Figure 1. The location of the Ceyhan Basin

Source: Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, 2016; TÜBİTAK, 2010)

Table 2. The rainfall data of the locations in the Ceyhan Basin

Locations	Average annual rainfall (mm)	Standard deviation (annual)	Annual minimum rainfall (mm)	Annual maximum rainfall (mm)	Average monthly rainfall (mm)	Monthly minimum rainfall (mm)	Monthly maximum rainfall (mm)
Osmaniye	805.77	183.83	492,50	1230,90	67,15	0,00	331,40
Kozan	804.05	152.61	560,50	1176,80	67,00	0,00	296,00
Yumurtalık	794.03	215.65	439,60	1334,80	66,17	0,00	476,10
Gölbaşı	722.40	148.35	408,60	1107,60	60,20	0,00	366,60
Kahramanmaraş	722.05	167.92	442,70	1169,00	60,17	0,00	317,00
Ceyhan	710.16	162.20	437,60	1019,00	59,18	0,00	422,20
Gökşun	559.20	150.43	181,60	881,00	46,60	0,00	233,00
Afşin	415.03	78.82	262,40	563,50	34,59	0,00	155,10
Elbistan	385.68	70.03	223,10	534,40	32,14	0,00	146,60
Ceyhan Basin	657.60	116.05	444,36	849,31	54,80	0,00	218,53

Source: Turkish State Meteorological Service, 2018.

RESULTS and DISCUSSION

According to the SPI calculation done with the rainfall data taken from the Turkish State Meteorological Service, the numbers and percentage of wet and dry years in the Ceyhan Basin are listed in the table below. According to the table, in the period between 1986 and 2017, two years were severely dry, five years were moderately dry and nine years were mildly dry. The probability of a year to be severely dry is %6.3. In the calculations made in six-month periods, in the basin, two periods were extremely dry, three were severely dry, two were moderately dry and 24 periods were mildly dry. The

probability of a period to be extremely dry is %3.1. In the calculations made in three-month periods, in the basin, it was reached that six periods were severely dry, 16 were moderately dry, and 44 were slightly dry. The probability of a period to be severely dry is %4.7. In the calculations made on a monthly basis, it was reached that in the basin while there was one month of extremely dry, there were six months of severely dry, 46 of moderately dry and 169 of slightly dry. The probability of a month to be moderately dry is %12.0 (Table 3).

Table 4 shows wet and dry years between 1986 and 2017 in the basin. According to the

results, it is determined that the year 2013 was severely dry, the years 2016 and 2014 were moderately dry, and the years 2015 and 2017 were mildly dry. These results show that five years' drought was experienced in the basin from 2013 to 2017.

When we examine the trends of the Standardized Precipitation Index values between 1986 and 2017 by years, it is noteworthy that the trend line is downward. This result shows us that the drought in the Ceyhan Basin has increased for the past 32 years (Figure 2).

Table 3. Ceyhan Basin annual, six-month, three-month and monthly drought classification

Classification	Annual periods		Six-month periods		Three-month periods		Monthly periods	
	Periods	%	Periods	%	Periods	%	Periods	%
Extremely wet	-	-	1	1.6	3	2.3	15	3.9
Very wet	2	6.3	3	4.7	5	3.9	25	6.5
Moderately wet	4	12.5	8	12.5	19	18.8	26	6.8
Mildly wet	10	31.3	21	32.8	35	27.3	96	25.0
Mildly dry	9	28.1	24	37.5	44	34.4	169	44.0
Moderately dry	5	15.6	2	3.1	16	12.5	46	12.0
Severely dry	2	6.3	3	4.7	6	4.7	6	1.6
Extremely dry	-	-	2	3.1	-	-	1	0.3
Total	32	100.0	64	100.0	128	100.0	384	100.0

Table 4. Dry and wet years in the basin

Years	Classification	Years	Classification
2013	Severely dry	2012	Mildly wet
1993	Severely dry	2011	Mildly wet
2016	Moderately dry	2010	Mildly wet
2014	Moderately dry	2001	Mildly wet
1999	Moderately dry	2000	Mildly wet
1990	Moderately dry	1998	Mildly wet
1989	Moderately dry	1997	Mildly wet
2017	Mildly dry	1995	Mildly wet
2015	Mildly dry	1994	Mildly wet
2008	Mildly dry	1986	Mildly wet
2007	Mildly dry	2003	Moderately wet
2006	Mildly dry	1996	Moderately wet
2005	Mildly dry	1991	Moderately wet
2004	Mildly dry	1987	Moderately wet
2002	Mildly dry	2009	Very wet
1992	Mildly dry	1988	Very wet

In the calculations made using the 32-year rainfall data (1986-2017) in the Ceyhan Basin, the years are divided into two periods, the first 16 and the last 16. While 31.25% of the first 16-year period is dry, this ratio is 68.75% in the last 16-year period. This result clearly shows that the drought in the basin is increasing and now it is more likely to experience dry years than before (Table 5).

When the drought situation of the locations in the Ceyhan Basin is examined by using the average rainfall data of the basin, only three mildly dry years have been experienced in the Kozan District for the last 32 years. On the other hand, any wet year has not been experienced in the districts of Afşin and Elbistan in the same period. Afşin and Elbistan are determined as the locations experiencing the drought mostly (Table 6).

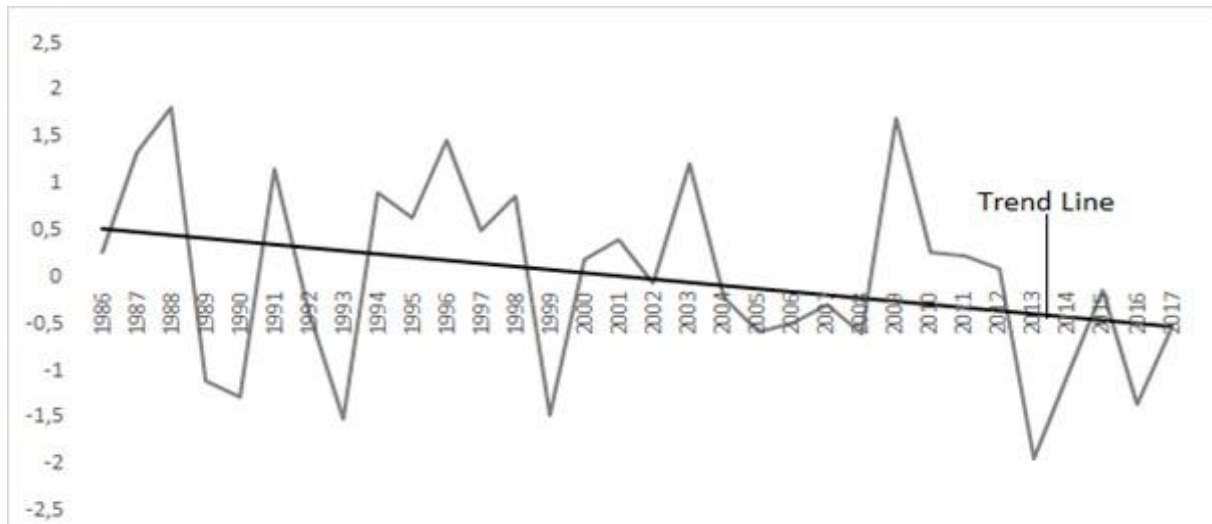


Figure 2. The line chart of SPI index values of the basin by years

Table 5. Annual drought comparison between the periods of 1986-2001 and 2002-2017

Classification	1986-2001		2002-2017	
	Number of years	Percentage	Number of years	Percentage
Extremely wet	-	68.75	-	31.25
Very wet	1		1	
Moderately wet	3		-	
Mildly wet	7		4	
Mildly dry	1	31.25	8	68.75
Moderately dry	3		1	
Severely dry	1		2	
Extremely dry	-		-	
Total	16	100.0	16	100.0

Table 6. Number of dry and wet years of the locations in Ceyhan Basin

Classification	Kozan	Yumurtalık	Osmaniye	K.Maraş	Gölbaşı	Ceyhan	Göksun	Afşin	Elbistan
Extremely wet	3	4	3	1	1	-	-	-	-
Very wet	3	2	1	2	1	2	-	-	-
Moderately wet	6	7	6	4	1	4	1	-	-
Mildly wet	17	12	15	16	18	15	9	-	-
Mildly dry	3	7	7	9	11	11	17	17	11
Moderately dry	-	-	-	-	1	-	3	14	18
Severely dry	-	-	-	-	-	-	1	1	3
Extremely dry	-	-	-	-	1	-	1	-	-
Total	32	32	32	32	32	32	32	32	32

The following graph shows the lines of the SPI values of Afşin and Elbistan where the drought is experienced mostly. Besides being dry in Afşin and Elbistan, it is determined that the drought level is also rising. As it is seen, the trend line for Afşin and Elbistan is downward, and the decrease in the SPI values shows that

drought increases. The trend line is downward not only for Afşin and Elbistan but also for all other locations except Gölbaşı. It means that we can make a mention of a decrease in precipitation and an increase in drought in these locations (Figure 3).

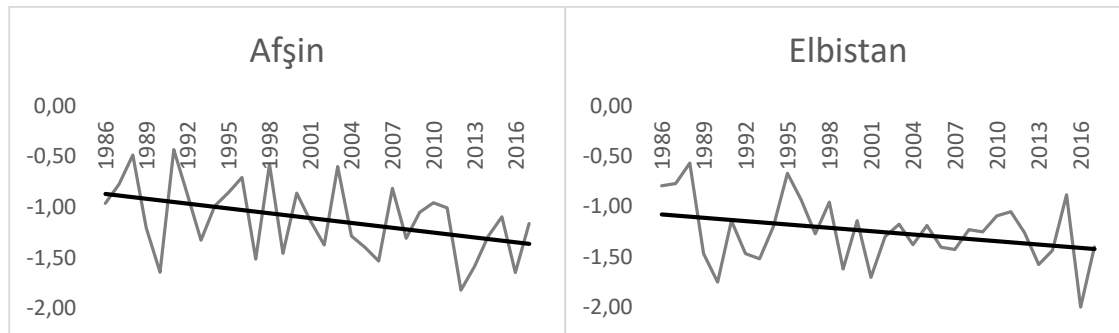


Figure 3. The line chart of SPI index values of Afşin and Elbistan by years

CONCLUSIONS

As a result of the calculations made according to the SPI method, two years in the Ceyhan Basin were severely dry, five years were moderately dry and nine years were mildly dry. Besides, it is found that 2013 was severely dry, 2016 and 2014 were moderately dry, and 2015 and 2017 were mildly dry. These results show that the last five years in the basin were dry. When the Standard Precipitation Index values between 1986 and 2017 are shown with a line graph, and a trend line is added, it is concluded that this trend line is downward and this means that the drought situation is increasing in the basin.

The index values obtained from 32 years' data taken from the Turkish State Meteorological Service are divided into two periods as the first 16 years and the last 16 years. As a result of this division, in the last 16 years' period, there were much less wet years and much more dry years than in the first 16 years' period. This result means that the basin is now drier than in the past. Calculations based on annual periods in the basin showed that the probability of a period to be severely dry is 6.3%, and moderately dry is 15.6%. Calculations based on six-month periods in the basin showed that the probability of a period to be extremely dry is 3.1%, and severely dry is 4.7%. Calculations based on three-month periods in the basin showed that the probability of a period to be severely dry is 4.7%, and moderately dry is 12.5%. Calculations based on monthly periods in the basin showed that the probability of a period to be extremely dry is

0.3%, severely dry is 1.6%, and moderately dry is 12.0%.

In the SPI calculation for Ceyhan Basin, any wet years in the districts of Afşin and Elbistan has not been experienced while only three dry years in Kozan District have been experienced for the last 32 years. Besides, just seven years in Osmaniye Province and Yumurtalık District were mildly dry and in Göksun District, nine years were mildly wet and a year was moderately wet. Moreover, drought has increased in almost all locations for the last 32 years.

From all these results, it can be said that drought is a natural phenomenon and will start to be seen more frequently with the effect of global climate change. If the water resources of the Ceyhan Basin are not managed well during both wet and dry periods, the drought will become a chronic problem and its effects will be inescapable one day in the not-so-distant future. Drought is a dangerous natural disaster that causes severe problems regarding living life. We cannot eliminate the problems caused by drought, but it is possible to reduce the adverse effects of drought. One of the most important ways to combat dryness is the precaution of drought.

One of the measures that can be taken to reduce the effects of drought will be to provide financial support by the government for drought-resistant crops in the regions with high drought tendency. These regions are seen as Afşin and Elbistan districts in Ceyhan Basin. In these districts, it would be wisely to focus on drought-resistant products in agriculture. Another measure

is to use water efficiency enhancing systems. By using pressurized irrigation methods, it will be possible to increase water efficiency and crop yield in areas with water constraints. Financial support can also be provided for installing pressurized irrigation systems to increase the usage of these methods. If any support is provided for installing these systems, the amount of support can be raised, and bureaucratic procedures can be softened.

ACKNOWLEDGEMENT

This study is a part of the doctoral thesis of Muhammed ÇUHADAR and was presented as an abstract in the 1st International GAP Agriculture and Livestock Congress in Şanlıurfa, Turkey.

REFERENCES

- Aksoy U, Can HZ, 2012. Expected effects of climate change on organic agriculture in Turkey. *New Medit, A Mediterranean Journal of Economics, Agricultural and Environment*, 11(4 SI): 3-10.
- Ashraf M, Routray JK, 2013. Perception and understanding of drought and coping strategies of farming households in north-west Balochistan. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, 5: 49-60.
- Dai A, Trenberth KE, Qian T, 2004. A global dataset of Palmer Drought Severity Index for 1870–2002: relationship with soil moisture and effects of surface warming. *Journal of Hydrometeorology*, 5(6): 1117-1130.
- Erinç S, 1965. Yağış Müessiriyeti Üzerine Bir Deneme ve Yeni Bir İndis. İstanbul University, Geography Institute Publications, No: 41, İstanbul.
- Gümüş V, Başak A, Oruç N, 2016. Drought Analysis of Şanlıurfa Station with Standard Precipitation Index (SPI). *Harran University, Journal of Engineering*, 1(1): 36-44.
- Ilgar R, 2010. Drought Status and Trends in the Dardanelles and the Standardized Precipitation Index Determination. *Marmara Geographical Review*, 22: 183-204.
- Işıldar M, 2010. Investigation of Changes in Corn Yield with Agricultural Drought Indices in Some Provinces of Aegean Region. (Master's thesis, Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences). 92 p.
- Kapluhan E, 2013. Drought and drought in Turkey effect of agriculture. *Marmara Geographical Review*, 27: 487-510.
- Keskiner AD, Çetin M, Uçan M, Şimşek M, 2016. Meteorological Drought Analysis with Different Return Periods by Using Standardized Precipitation Index in Geographic Information Systems Environment: A Case Study in The Seyhan River Basin. *Çukurova University, Faculty of Agriculture, Çukurova Journal of Agriculture and Food Sciences*, 31(2): 79-90.
- Kim H, Park J, Yoo J, Kim TW, 2015. Assessment of drought hazard, vulnerability, and risk: a case study for administrative districts in South Korea. *Journal of Hydro-environment Research*, 9(1): 28-35.
- Li Z, Hao Z, Shi X, Déry SJ, Li J, Chen S, Li, Y, 2016. An agricultural drought index to incorporate the irrigation process and reservoir operations: A case study in the Tarim River Basin. *Global and Planetary Change*, 143: 10-20.
- McKee TB, Doesken NJ, Kleist J, 1995. Drought monitoring with multiple time scales. In *Proceedings of the 9th Conference on Applied Climatology*. Dallas, Boston, MA: American Meteorological Society, 233-236.

- McKee TB, Doesken NJ, Kleist J, 1993. The relationship of drought frequency and duration to time scales. In Proceedings of the 8th Conference on Applied Climatology. Boston, MA: American Meteorological Society, 179-183.
- Merkoci AL, Mustaqi V, Mucaj L, Dvorani M, 2013. Arnavutluk Bölgesinde Kuraklık ve Standart Yağış İndeksinin (SPI) Kullanımı. Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University, 28(1): 161-166
- Narasimhan B, Srinivasan R, 2005. Development and evaluation of soil moisture deficit index (SMDI) and evapotranspiration deficit index (ETDI) for agricultural drought monitoring. Agricultural and Forest Meteorology, 133(1): 69-88.
- Nastos PT, Politi N, Kapsomenakis J, 2013. Spatial and temporal variability of the aridity index in Greece. Atmospheric Research, 119: 140-152.
- Quiring SM, Papakryiakou TN, 2003. An evaluation of agricultural drought indices for the Canadian prairies. Agricultural and Forest Meteorology, 118(1): 49-62.
- Reis M, Dutal H, 2016. Determining hydrological drought probability in future using markov chain model for Kahramanmaras city. Kastamonu University, Journal of Forestry Faculty, 16(1): 34-43.
- Seçkin N, Topçu E, 2016. Drought Analysis of the Seyhan Basin by Using Standardized Precipitation Index (SPI) and L-moments Journal of Agricultural Sciences., 22(2): 196-215.
- Şimşek O, Çakmak B, 2010. Drought analysis for 2007-2008 agricultural year of Turkey. JOTAF/ Journal of Tekirdag Agriculture Faculty, 7(3): 99-109.
- Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, 2016. Impacts of Climate Change on Water Resources., Final Report, Ceyhan Basin, General Directorate of Water Management, Ankara.
- Republic of Turkey Ministry of Environment and Urbanization, 2016. 6th National Communication on Climate Change, Directorate General of Environmental Management, Ankara.
- TÜBİTAK 2010. Preparation of Basin Protection Action Plans -Ceyhan Basin, Final Report, The Scientific and Technological Research Council of Turkey, Marmara Research Center, Environment and Cleaner Production Institute. Gebze, Kocaeli.
- Türkeş M, 2005. Climate of southern part of the Middle Kızılırmak Sub-Region (Cappadocia District) and its vulnerability to desertification. Aegean Geographical Journal, 14(1-2): 73-97
- Wells N, Goddard S, Hayes MJ, 2004. A self-calibrating Palmer drought severity index. Journal of Climate, 17(12): 2335-2351.
- Yetmen H, 2013. Van Gölü Havzası'nın Kuraklık Analizi. Education and Society in the 21st Century, 2(5):184-198.

Malatya İlinde Kayısı Üretiminde Karşılaşılan Risk Kaynakları ve Uygulanabilecek Risk Yönetimi Stratejileri

Kubilay UÇAR¹, Sait ENGİNDENİZ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, Malatya ilinde kayısı üretiminde karşılaşılan risk kaynaklarını ve bu risklere karşı uygulanan risk stratejilerini belirlemektir. Araştırmada, Akçadağ, Darende ve Merkez ilçelerinde oransal örnekleme ile 159 kayısı üreticisinden anket yöntemiyle derlenen veriler analiz edilmiştir. Araştırmada öncelikle üreticilerin sosyo-ekonomik özellikleri incelenmiş, daha sonra kayısı üretiminin teknik ve ekonomik yönleri ortaya konulmuştur. Üreticilere göre risk kaynakları ve stratejileri beşli likert ölçeği ile değerlendirilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, kayısı üretiminde en önemli risk kaynakları sırasıyla; girdi fiyatları yüksekliği, iklim koşulları ve sulama koşullarıdır. Bu riskler için uygulanan en önemli risk stratejileri ise; satışların zaman dilimine yayılması, nakit sermayenin yüksekliği ve ürün sigortası olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kayısı, ekonomik analiz, risk kaynakları, risk yönetimi stratejileri.

The Risk Sources of Apricot Production and Applicable Risk Management Strategies in Malatya Province

ABSTRACT: The aim of this study is to determine the risk sources encountered in apricot production and the risk strategies applied against these risks in Malatya province. The data collected from 159 apricot farmers in Akçadağ, Darende and Merkez districts by proportional sampling were analyzed. In this study, firstly socio-economic characteristics of farmers were examined and then technical and economic aspects of apricot production were revealed. According to the farmers, risk sources and strategies were evaluated with five-point Likert scale. According to the results of the study, the most important risk sources in apricot production are; input prices are height, climatic conditions and irrigation conditions. The most important risk strategies applied for these risks are; the spread of sales over time period, the height of cash capital and product insurance.

Keywords: Apricot, economic analysis, risk sources, risk management strategies.

¹ Kubilay UÇAR (Orcid ID: 0000-0003-2044-0874), Sait ENGİNDENİZ (Orcid ID: 0000-0002-7371-3330), Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, 35100 Bornova-İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sait ENGİNDENİZ, e-mail: saitengindeniz@gmail.com

Bu çalışma Kubilay UÇAR'ın doktora tezinin bir bölümüdür.

Geliş tarihi / Received: 25.04.2019
Kabul tarihi / Accepted: 03.09.2019

GİRİŞ

Risk belirsizliğin bir sonucu olup, karar ya da planlama ortamında sonuçların kestirilmemesine ilişkin olarak olasılık kavramıyla açıklanmaktadır (Saner, 1999). Tarım sektörü doğal ve iklim durumlarından meydana gelen risklere maruz kalmaktadır. Üstü açık fabrika olarak adlandırılan tarım sektöründe üretim esnasında birçok risk ile karşılaşmaktadır. Bu risklerin başında da don, dolu, sel, fırtına gibi doğal riskler ve pazarlama, fiyat ve ihracat gibi ekonomik riskler gelmektedir. Bu riskler ülke ekonomisine önemli katkı yapan ürünlerde verimin azalmasına ve ekonomik değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Meyveler grubunun önemli ürünlerinden olan kayısı meyvesi, taze ve kuru olarak yenilen meyveler arasındadır. Türkiye 2017 yılında %23.14'lük payla dünyada kayısı üretiminde (4.3 milyon ton) ilk sırada yer almaktadır. Diğer önemli üretici ülkeler ise; Özbekistan (%13), İran (%6), Cezayir (%6) ve İtalya'dır (%6) (Anonim, 2019a).

Malatya ili uygun iklim koşulları sayesinde dünyada ve Türkiye de taze ve kuru kayısının en yoğun üretildiği bölgedir. Kayısı Malatya ekonomisine katkıda bulunduğu gibi, dışsatım ile Türkiye ekonomisine de önemli bir katkıda bulunmaktadır (Sarıbaşı, 2012). Malatya ilinde kayısı üretim alanı ve üretim miktarı yıldan yıla artış göstermektedir. Türkiye'de kayısı üretiminin %50'si Malatya ilinde gerçekleştirilmektedir. Malatya ilinde 2018 yılında 740.412 ton kayısı üretilmiştir (Anonim, 2019b). Malatya'da ilkbahar mevsiminde yaşanan zirai don olayı verimin azalmasına neden olmaktadır. Kayısı üretiminde kullanılan girdilerdeki fiyat artışı, taze ve kuru kayısı fiyatındaki dalgalanmalar üreticinin kaysıdan elde ettiği gelir için büyük bir risk kaynağı oluşturmaktadır (Uçar ve Engindeniz, 2016).

Türkiye'de tarımsal üretimde risk kaynaklarını analiz eden ve risk stratejileri ortaya koyan bazı çalışmalar yapılmıştır (Saner, 1999;

Binici ve ark., 2003; Akçaöz ve ark., 2006a; 2006b; Kızılaslan ve Kızılaslan, 2007; Çukur ve ark., 2008; Akçaöz ve ark., 2009; Çetin ve Esengün, 2012; Çetin ve Esengün, 2013; Engindeniz ve ark., 2013; Bayramoğlu ve ark., 2013). Ayrıca kayısı üretimindeki risklerle ilgili bazı çalışmaların da yapıldığı görülmektedir (Çukur ve Saner, 2008; Çukur ve ark., 2008; Uçar, 2011; Gündüz ve ark., 2018). Ancak bu konudaki çalışmaların zaman içinde değişen doğal (iklim koşulları) ve ekonomik koşullardan dolayı sürdürülmesi, konuyla ilgili olarak üretici koşullarında uygulanabilir önlem ve stratejiler geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, üreticilerden anket yöntemiyle derlenen veriler ışığında Malatya ilinde kayısı üretiminde karşılaşılan risk kaynaklarını ve bu risklere karşı uygulanan risk stratejilerini belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın ana materyalini oluşturan veriler Akçadağ, Merkez ve Darende ilçelerinde kayısı üreten üreticilerden anket yoluyla elde edilmiştir. Bununla birlikte, FAO, TÜİK, Tarım ve Orman Bakanlığı İl ve İlçe Müdürlüklerinden çeşitli veriler derlenmiştir. Ayrıca konuyla ilgili daha önce yapılan araştırmaların sonuçlarından da yararlanılmıştır.

Tarım ve Orman Bakanlığı Malatya İl Müdürlüğü verilerine göre; Malatya da kayısı üretiminin yaklaşık %60'ı Merkez, Akçadağ ve Darende ilçelerinden sağlanmaktadır (Anonim, 2014). Bu nedenle araştırma kapsamına bu üç ilçe alınmıştır. Bu üç ilçe aynı zamanda üretici sayısının da fazla olduğu ilçelerdir.

Tarım ve Orman Bakanlığı İlçe Müdürlükleri ile yapılan görüşmeler ve istatistiki incelemeler sonucunda, Akçadağ ilçesinin Merkez (Doğu Mahallesi), Ören Beldesi, Güzyurdu köyü; Merkez ilçesinin Bahçebaşı, Dilek, Sütlüce köyleri; Darende ilçesinin ise Yuvalı, Ağılbaşı ve Balaban köyleri araştırma kapsamına alınmıştır.

Araştırma kapsamındaki her yerleşim biriminde Çiftçi Kayıt Sistemine (ÇKS) kaydını

yaptıran üreticiler araştırma kapsamına alınmıştır. İlçe Müdürlüklerinden alınan bilgilere göre kapsama alınan yerleşim birimlerinde toplam 3293 üretici ÇKS'ne kayıtlıdır ve bu üreticiler ana kitleyi oluşturmuştur. Araştırma kapsamına örneklemeyle üreticilerin bir kısmının alınmasının uygun olacağına karar verilmiştir. Bu amaçla aşağıdaki *oransal örnek hacmi formülünden* yararlanılmış (Newbold, 1995), %99 güven aralığı ve %10 hata payı esas alınmıştır.

$$n = \frac{N p (1-p)}{(N-1) \sigma_{px}^2 + p(1-p)} \quad (1)$$

Formülde;

n = Örnek hacmi

N = Toplam üreticisi sayısı

p = Kayısı üreticilerinin oranı

σ_{px}^2 = varyansdır.

Örnek büyüklüğünün mümkün olduğu kadar büyük olmasını sağlamak için, p (1-p) çarpımında en büyük değeri verecek olan p=0.5 değerinin kabul edilmesi uygun olmaktadır. Araştırmada bu yaklaşım esas alınmış ve örnek hacmi 159 olarak hesaplanmıştır. Her yerleşim biriminden kapsama alınacak üretici sayısının belirlenmesinde, toplam üretici sayısı içerisinde yerleşim birimlerinin payları esas alınmıştır. Araştırma verileri 2014 yılında derlenmiştir.

Verilerin analizinde öncelikle üreticilerin sosyo ekonomik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra kayısı yetiştiriciliğinin teknik ve ekonomik yönleri analiz edilmiştir. Bu aşamada ağaç yaşları, dikim aralıkları, kayısı çeşitleri, taze ve kuru kayısı verim düzeyleri ve üretim miktarları, kayısının pazarlanması ve üretici eline geçen fiyatlar, üretim masrafları ve birim maliyetler ortaya konulmuştur.

Kayısı üretiminde değişken masrafları gübre, ilaç, akaryakıt, su ve geçici işçilik masrafları oluşturmaktadır. Masraflar toplamı faizi, yönetim karşılığı, arazi kirası ve tesis amortisman payı ise diğer masraflar olarak incelenmiştir. İşgücü masraflarının

hesaplanmasında işletmelerde geçici işçiler için ödenen ücretlere aile işgücü karşılığı eklenmiştir. Materyal masraflarının hesaplanmasında üreticilerin kullandığı girdi miktarları ve bu girdiler için ödenen cari fiyatlar esas alınmıştır. Makina çekigücü masraflarının hesabında homojenliği sağlayabilmek için, kendi alet-makinasını kullanan üreticiler için de yöredeki birim arazi işleme ücretleri (alet-makina kirası) esas alınmıştır. Nitekim birçok araştırmada bu yöntem uygulanmıştır (Engindeniz ve ark., 2003; 2006; Uçar ve Engindeniz, 2018). Araştırmada yönetim karşılığının hesaplanmasında toplam masrafların %3'ü alınmıştır. Arazi kirası olarak çıplak arazi değerinin %5'i hesaplanmıştır. Masraflar toplamı faiz karşılığının saptanmasında, T.C Ziraat Bankasının tarımsal kredi faiz oranı (%9) dikkate alınmıştır. Tesis masrafları amortisman payının hesaplanmasında tesis dönemi 3 yıl, ekonomik ömür 35 yıl olarak dikkate alınmıştır.

Araştırmanın son bölümünde, üreticilerin kayısı üretiminde karşılaştıkları riskler ve bu risklere karşı uygulanan stratejiler incelenmiştir. Üreticilere göre risk kaynaklarının ve stratejilerinin ortaya konulmasında beşli likert ölçeği kullanılmıştır. Nitekim daha önce risk kaynaklarını ve stratejilerini ortaya koymaya yönelik yapılan araştırmalarda likert ölçeğinin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Çukur ve ark., 2008; Çukur ve Saner, 2008; Gündüz ve ark., 2018).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üreticilerin Sosyo-Ekonomik Özellikleri

Tarım işletmelerinde üreticinin yaşı, eğitimi ve tarımsal alandaki deneyimi işletmenin yönetimini ve karlılığını etkileyen faktörlerdir. Araştırma sonuçlarına göre üreticilerin ortalama yaşı 52, ortalama eğitim süresi 7 yıl, ortalama tarımsal deneyimi 30 yıl, ortalama kayısı yetiştiricilik deneyimi ise 28 yıl olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Malatya ilinde daha önce yapılan araştırmalarda ortalama üretici yaşı; 26 (Saribaş,

2012), 49 (Gültekin, 2004), 54 (Aslan, 2013); ortalama eğitim süresi; 6 yıl (Gültekin, 2004), 7 yıl (Uçar ve ark., 2017), 6 yıl (Aslan, 2013); ortalama tarımsal deneyim süresi; 29 yıl (Aslan, 2013) ve 52 yıl (Uçar, 2011) olarak belirlenmiştir.

İşletmelerde ortalama hane büyüklüğü 4.66 kişi, aile iş gücü kullanım oranı %42.15, ortalama arazi büyüklüğü 52.68 dekar, öz sermaye oranı %99.25, kayısı brüt gelir oranı ise %85.79 olarak saptanmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. İncelenen işletmelerde sosyo-ekonomik özellikler

Üreticinin yaşı	52.36
Üreticinin eğitimi (yıl)	6.92
Üreticinin tarımsal deneyimi (yıl)	29.57
Üreticinin kayısı yetiştiricilik deneyimi (yıl)	27.67
Toplam arazi (da)	52.68
Ortalama hane büyüklüğü (kişi)	4.66
Aile işgücü kullanma oranı (%)	42.15
Öz sermaye oranı	99.25
Kayısı brüt gelir oranı (%)	85.79

Kayısı Üretiminin Teknik ve Ekonomik Yönleri

İncelenen işletmelerde ortalama kayısı arazisi 26.41 dekar, işletme başına düşen ortalama ağaç sayısı ise 247'dir. Bu veriler ışığında dekara düşen kayısı ağacı sayısı 9 olarak

hesaplanmıştır (Çizelge 2). Üreticiler çoğunlukla 10x10 m ve 11x11 m dikim aralığı uygulamaktadırlar. İşletmelerde ortalama kayısı ağacı yaşı 20.89 yıl olarak saptanmıştır. İşletmelerde en çok yetiştirilen kayısı çeşitleri ise; Hacıhaliloğlu, Kabaası ve Hasanbey'dir.

Çizelge 2. İncelenen işletmelerde kayısı üretiminin teknik ve ekonomik özellikleri

Ağaç yaşı (yıl)	20.89
Üretim alanı (da)	26.41
Ağaç sayısı (da)	9.36
Taze kayısı üretim miktarı (kg da ⁻¹)	877.26
Kuru kayısı üretim miktarı (kg da ⁻¹)	197.12
Taze kayısı verimi (kg ağaç ⁻¹)	93.63
Kuru kayısı verimi (kg ağaç ⁻¹)	21.04
Toplam üretim masrafları (TL da ⁻¹)	975.42
Taze kayısı birim maliyeti (TL kg ⁻¹)	1.11
Kuru kayısı birim maliyeti (TL kg ⁻¹)	4.94
Üretici eline geçen taze kayısı fiyatı (TL kg ⁻¹)	1.52
Üretici eline geçen kuru kayısı fiyatı (TL kg ⁻¹)	5.70

Araştırma sonuçlarına göre dekara ortalama taze kayısı verimi 877.26 kg, ağaç başına taze kayısı verimi ise 93.63 kg'dır. İncelenen işletmelerde kayısı üreticileri taze kayısıyı kurutmalık olarak değerlendirmektedir. Dekara ortalama kuru kayısı verimi 197.12 kg ve ağaç başına kuru kayısı verimi de 21.04 kg olarak saptanmıştır (Çizelge 2). Daha önce aynı bölgede yapılan başka bir araştırmada, dekara kuru kayısı

verimi 158.64 kg ve ağaç başına kuru kayısı verimi 17.43 kg olarak belirlenmiştir (Uçar, 2011). Yine aynı bölgede Çukur ve ark. (2008) tarafından yapılan bir araştırmada da dekara kuru kayısı verimi 276.29 kg, ağaç başına kuru kayısı verimi ise 30.66 kg olarak tespit edilmiştir. Bu farklı sonuçlar aynı bölgede iklim ve bakım koşullarının verim üzerinde etkili olabildiğini göstermektedir.

İncelenen işletmelerde dekara yapılan ortalama kayısı üretim masrafı 975.42 TL olarak hesaplanmıştır. İşletmeler ortalaması olarak toplam üretim masraflarının %69.41'ini değişken masraflar, %30.59'unu da diğer masraflar oluşturmaktadır. İşletmelerde taze kayısının ortalama maliyeti 1.11 TL kg⁻¹ olarak saptanmıştır. Kuru kayısının ortalama maliyeti ise 4.94 TL kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 2).

İncelenen işletmelerde üreticiler kuru kayısıyı tüccar, komisyoncu ve ihracatçıya pazarlamaktadırlar. Üreticilerin %38.99'u tüccara, %30.19'u komisyoncuya ve %30.82'si ihracatçıya pazarladığını belirtmiştir. Çukur ve ark. (2008) tarafından yapılan araştırmada üreticilerin %86.21'inin toptancıya, %12.07'sinin ise ihracatçıya kayısı pazarladığı belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre üretici eline geçen ortalama kuru kayısı fiyatı 5.70 TL kg⁻¹, taze kayısı fiyatı ise 1.52 TL kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Kayısı Üretiminde Risk Kaynakları

Risk belirsizliğin bir sonucu olup, karar ya da planlama ortamında sonuçların kestirilmemesine ilişkin olarak olasılık kavramıyla açıklanmaktadır (Saner, 1999). Tarım sektörü doğal ve iklim durumlarından meydana gelen risklere maruz kalmaktadır. Bu durum üretimi ve verimi düşürmektedir. Kayısı üretiminde en önemli doğal risk ilkbaharda yaşanan zirai don olayıdır. Zirai don riskinden dolayı kayısı üretiminde her yıl önemli verim azalışı meydana gelmektedir. Kayısı üretiminde en önemli risk kaynakları sırasıyla; girdi fiyatları yüksekliği (1.77), iklim koşulları (1.96), sulama koşulları (1.97), uygun pazarlama koşullarının olmayışı (2.11), uygulanan politikadaki değişiklikler (2.19), hasat masraflarının yüksekliği (2.45), tek bir ürüne dayalı üretim yapılması (2.52), bölgenin ekolojik şartları (2.57), tüketicilerin tercihleri (2.64) ve işletme kayıtlarının tutulmaması (3.48) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Kayısı üretiminde karşılaşılan risk kaynakları

Risk kaynakları		Katılma Durumu*					Ortalama
		1	2	3	4	5	
Girdi fiyatlarının yüksekliği	n	80	48	21	7	3	1.77
	%	50.31	30.19	13.21	4.40	1.89	
İklim koşulları	n	74	42	25	11	7	1.96
	%	46.54	26.42	15.72	6.92	4.40	
Sulama koşulları	n	75	41	14	15	11	1.97
	%	47.17	25.79	8.81	9.43	6.92	
Uygun pazarlama koşullarının olmayışı	n	68	38	26	21	6	2.11
	%	42.77	23.90	16.35	13.21	3.77	
Uygulanan politikadaki değişiklikler	n	63	41	25	22	8	2.19
	%	39.62	25.79	15.72	13.84	5.03	
Hasat masraflarının yüksekliği	n	56	36	23	28	16	2.45
	%	35.22	22.64	14.47	17.61	10.06	
Tek bir ürüne dayalı üretim yapılması	n	45	43	29	27	15	2.52
	%	28.30	27.04	18.24	16.98	9.43	
Bölgenin ekolojik şartları	n	48	39	25	27	20	2.57
	%	30.19	24.53	15.72	16.98	12.58	
Tüketicilerin tercihleri	n	33	39	43	41	3	2.64
	%	20.75	24.53	27.04	25.79	1.89	
İşletme kayıtlarının tutulmaması	n	20	23	28	37	51	3.48
	%	12.58	14.47	17.61	23.27	32.08	

*1: Kesinlikle katılıyorum, 2: Katılıyorum, 3: Fikrim yok, 4: Katılmıyorum, 5: Kesinlikle katılmıyorum

Araştırma bölgesinde daha önce yapılan bir araştırmalarda kayısı üretiminde en önemli risk kaynakları iklim koşulları (don ve yağışlar), tek bir ürüne dayalı üretim ve girdi fiyatlarındaki artışlar olarak tespit edilirken (Çukur ve Saner, 2008; Çukur ve ark., 2008), yine aynı bölgede yapılan başka bir araştırmada iklim koşulları (don ve dolu), ürün fiyatlarındaki istikrarsızlık ve girdi fiyatlarındaki artış olarak belirlenmiştir (Gündüz ve ark., 2018).

Kayısı Üretiminde Risklere Karşı Uygulanan Stratejiler

Araştırma sonuçlarına göre üreticiler risk ve belirsizliğe karşı birçok strateji

uygulamaktadır. Araştırma alanında risk ve belirsizliğe karşı en çok uygulanan stratejiler; satışları zaman dilimine yaymak (1.35), nakit sermayeyi yükseltmek (1.55), ürün sigortası yaptırmak (1.70), pazar hakkında bilgi sahibi olmak (2.07), sözleşmeli üretim yapmak (2.33), risk azaltıcı teknoloji kullanmak (2.45), birden fazla ürüne yer vermek (2.52), toprak ve gübre analizi yaptırmak (2.57), gereken zamanda kredi kullanmak (2.64) ve aile işgücünü ek işte çalıştırmak (3.18) olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Kayısı üretiminde uygulanan risk yönetim stratejileri

Stratejiler		Katılma Durumu*					Ortalama
		1	2	3	4	5	
Satışları zaman dilimine yaymak	n	131	10	12	3	3	1.35
	%	82.39	6.29	7.55	1.89	1.89	
Nakit sermayeyi yükseltmek	n	98	41	14	5	1	1.55
	%	61.64	25.79	8.81	3.14	0.63	
Ürün sigortası yaptırmak	n	88	44	18	5	4	1.70
	%	55.35	27.67	11.32	3.14	2.52	
Pazar hakkında bilgi sahibi olmak	n	73	39	21	15	11	2.07
	%	45.91	24.53	13.21	9.43	6.92	
Sözleşmeli üretim yapmak	n	41	63	25	22	8	2.33
	%	25.79	39.62	15.72	13.84	5.03	
Risk azaltıcı teknoloji kullanmak	n	56	36	23	28	16	2.45
	%	35.22	22.64	14.47	17.61	10.06	
Birden fazla ürüne yer vermek	n	45	43	29	27	15	2.52
	%	28.30	27.04	18.24	16.98	9.43	
Toprak ve gübre analizi yaptırmak	n	48	39	25	27	20	2.57
	%	30.19	24.53	15.72	16.98	12.58	
Gereken zamanda kredi kullanmak	n	33	39	43	41	3	2.64
	%	20.75	24.53	27.04	25.79	1.89	
Aile işgücünü ek işte çalıştırmak	n	14	21	23	35	48	3.18
	%	8.81	13.21	14.47	22.01	30.19	

*1: Kesinlikle katılıyorum, 2: Katılıyorum, 3: Fikrim yok, 4: Katılmıyorum, 5: Kesinlikle katılmıyorum

Daha önce araştırma bölgesinde yapılan benzer araştırmalarda kayısı üretiminde risk ve belirsizliğe karşı alınan en önemli önlemlerin birden fazla ürüne yer verilmesi (Çukur ve ark., 2008; Çukur ve Saner, 2008; Gündüz ve ark., 2018) ve farklı dönemlerde ürün satışı yapılması olduğu saptanmıştır (Uçar, 2011).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal üretimde karşılaşılan risklerin önceden belirlemesi işletme sahibinin etkin ve başarılı kararlar almasına olanak sağlayacaktır. Kayısı üretimi doğal ve ekonomik risklere maruz kalmaktadır. İncelenen işletmelerde üreticilerin kayısı üretiminde karşılaştıkları en önemli risk

kaynaklarının sırasıyla; girdi fiyatları yüksekliği, iklim koşulları (don riski) ve sulama koşulları olduğu tespit edilmiştir. Daha önce bölgede yapılan bazı araştırmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çukur ve Saner, 2008; Çukur ve ark., 2008; Uçar, 2011; Gündüz ve ark., 2018). Diğer taraftan araştırmada, üreticilerin bu risklere karşı uyguladıkları en önemli stratejilerin ise; satışları zaman dilimine yaymak, nakit sermayeyi yükseltmek ve ürün sigortası yaptırmak olduğu belirlenmiştir.

Kayısı yetiştiriciliğinde yaygın ilaç ve gübre kullanımı üretim masraflarını arttırmaktadır. Üreticilerin doğru ilaç ve gübre kullanımını sağlamak için gerekli eğitimler verilmelidir. Gübrelemeden önce toprak analizinin yapılması teşvik edilmelidir. Bununla birlikte, üreticiler girdi fiyatlarının artmasından olumsuz etkilendiklerini belirtmektedirler. Bu sorun kooperatifleşme yoluyla çözülebilecektir. Kooperatifler vasıtasıyla girdi teminin yapılması ve üreticilere vadeli ödemeyle aktarılması önemli katkılar sağlayabilir. Ayrıca üreticiler girdi desteklerinden yararlanmaları konusunda teşvik edilmelidir.

Araştırma alanında su kaynakları olmasına karşın, yaşanan kuraklık ve yağışların azalması, ayrıca barajların tam doluluk seviyesinin altında olması kayısı ağaçlarının sulamasında aksaklıklara neden olmaktadır. Bu durumun önüne geçilebilmesi için sulama suyu doğru ve kontrollü bir şekilde kullanılmalıdır. Basınçlı sulama sisteminin kullanılması sağlanmalıdır. Üreticiler bu konuda teşvik edilmelidir.

Kayısı yetiştiriciliğinde üretimi etkileyen en önemli iklimsel risk zirai dondur. Üniversitelerde dona dayanıklı kayısı çeşitlerinin geliştirilmesi için gerekli çalışmaların yapılması ve desteklerin verilmesi hızlandırılmalıdır. Malatya ilinin zirai don haritası çıkarılarak yüksek don riski bulunan bölgelerde kayısı dışı tarımsal faaliyetlerde de bulunulması sağlanmalıdır. Kayısı yetiştiriciliğinin don riski az olan bölgelerde yapılması teşvik edilmelidir. Kayısı üretiminde yaşanan don olayından dolayı

oluşan ekonomik kaybın azaltılması için üreticiler devlet destekli sigorta yaptırmaları konusunda teşvik edilmelidir. Sigortanın yaygınlaşması için yararlarının anlatıldığı yayım çalışmaları yapılmalıdır. Ayrıca hasattan sonra üreticilere düşük faizli banka kredisi sağlanması işçi ücretlerinin karşılanmasında önemli kolaylık sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasına dayanak olan 14-ZRF-047 No'lu projeye finansal destek sağlayan Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve anket sorularına sabırla yanıt veren yöre üreticilerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akçaöz H, Özkan B, Karadeniz CF, Fert C, 2006a. Tarımsal Üretimde Risk Kaynakları ve Risk Stratejileri: Antalya İli Örneği. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 19(1): 89-97.
- Akçaöz H, Özkan B, Kızılay H, 2006b. Antalya İlinde Tarımsal Üretimde Risk Yönetimi ve Tarım Sigortası Uygulamaları. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 3(2):93-103.
- Akçaöz H, Kızılay H, Özcatalbaş O, 2009. Risk Management Strategies in Dairy Farming: A Case Study in Turkey. Journal of Animal and Veterinary Advances, 8(5): 949-958.
- Anonim, 2014. Tarım ve Orman Bakanlığı, Malatya Tarım İl Müdürlüğü Kayıtları, Malatya.
- Anonim, 2019a. FAOSTAT, Crop Production Statistics, <http://faostat.fao.org>, (Date of access: 10 March 2019).
- Anonim, 2019b. Türkiye İstatistik Kurumu, Tarımsal İstatistikler, <http://www.tuik.gov.tr>, (Erişim tarihi: 25.03.2019).
- Aslan A, 2013. Malatya İlinde Organik ve Konvansiyonel Kayısı Üretimi Yapan İşletmelerin Karşılaştırmalı Ekonomik Analizi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış),

- Bayramoğlu Z, Kaya S, Karakayacı Z, 2013. Tarım İşletmelerinde Risk Kaynakları ve Risk Yönetim Stratejilerinin Belirlenmesi; Çumra İlçesi Örneği. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 27(1):46-54.
- Binici T, Koç A, Zulauf CR, Bayaner A, 2003. Risk Attitudes of Farmers in Terms of Risk Aversion. A Case Study of Lower Seyhan Plain Farmers in Adana Province. Turkey, Turkish Journal of Agricultural and Forestry, 27:305-312.
- Çetin İ, Esengün K, 2012. Amasya İlinde Kuru Soğan Yetiştiren İşletmelerin Risk Davranışına Göre Sosyo-Ekonomik Analizi. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 29(1):81-92.
- Çetin İ, Esengün K, 2013. Amasya İlinde Yaygın Olarak Yetiştirilen Ürünlerde Verim ve Fiyat Riski. KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi, 15(25):57-65.
- Çukur F, Saner G, 2008. Malatya İli Kayısı Üretiminde Riskin Ölçülmesi ve Riske Karşı Oluşturulabilecek Stratejiler. E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 46(1):33-42.
- Çukur F, Saner G, Çukur, T, Uçar K, 2008. Malatya İlinde Kayısı Üreticilerinin Riskin Transferinde Tarım Sigortasına Bakış Açılarının Değerlendirilmesi; Doğanşehir İlçesi Polatdere Köyü Örneği. E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 45(2):103-111.
- Engindeniz S, Çukur F, Engindeniz D, 2003. Alternative Opportunities for Small Farms: A Case Study on Technical and Economic Analysis of Peach Growing. Journal of Agriculture and Food Information, 5(4): 47-58.
- Engindeniz S, Çukur F, Engindeniz D, 2006. Factors Affecting the Profitability of Peach Growing in Turkey. Agricultura Tropica Et Subtropica, 39(4):227-232.
- Engindeniz S, Coşar G, Engindeniz D, Uçar K, 2013. Adaptation Measures to Climate Change and Drought in Turkish Agriculture, 24th International Scientific-Expert Conference on Agriculture and Food Industry, September 25-29, 2013, Sarajevo/Bosnia and Herzegovina. pp:314-318.
- Gültekin U, 2004. Türkiye’de Organik Kuru Kayısı Üretimine Ekonomik Analizi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Gündüz O, Aslan A, Ceyhan V, Bayramoğlu Z, 2018. Kuru Kayısı Üreticilerinin Risk Değerlendirmeleri Üzerine Bir Araştırma, Adıyaman Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Arazi Yönetimi Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi, 6(2):1-7.
- Kızılaslan H, Kızılaslan N, 2007. Risk Analysis in Turkey Milk Production. Czech J. Food Sci., 25(3): 144-150.
- Newbold P, 1995. Statistics for Business and Economics, Prentice-Hall International, 867 p. New Jersey.
- Saner G, 1999. Tarımda Riskin Ölçülmesine İlişkin Bir Deneme: Süt Sığırcılığı Örneği, İnci Ofset, ISBN: 975-96867-0-8, İzmir.
- Sarıbaş EB, 2012. Türkiye Kayısı Sektörünün Ekonomik Analizi: Malatya İli Üzerine Bir Araştırma. İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Uçar K, 2011. Malatya İlinde Organik ve Konvansiyonel Kuru Kayısı Üretimine Ekonomik Analizi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Uçar K, Engindeniz S, 2016. Economic Aspects of Fresh Apricot Production in Turkey, International Scientific Days 2016: The Agri-Food Value Chain: Challenges for Natural Resources Management and Society, May 19-20, Nitra-Slovak Republic, p.163-168.
- Uçar K, Saner G, Engindeniz S, 2017. The Comparative Economic Analysis of Organic and Conventional Dried Apricot Production: A Case Study for Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 26(7):4555-4560.
- Uçar K, Engindeniz S, 2018. Malatya İlinde Kuru Kayısı Pazarlaması Üzerine Bir Araştırma. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 32(3):249-256.

Effect of Various Pretreatments on Germination of Turkish Endemic *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. Species under *In Vivo* and *In Vitro* Conditions

Muhammed Akif AÇIKGÖZ^{1*}, Şevket Metin KARA¹

ABSTRACT: There has been an increasing interest to overcome seed dormancy in medicinal and aromatic plants using various pretreatments. This study was carried out to determine effect of several pretreatments on germination of Turkish endemic *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. species under *in vivo* and *in vitro* conditions. The seeds were subjected to three pretreatments as various concentrations of GA₃ and KNO₃ and 91day cold stratification, with a seven-day interval. *In vivo* germination test produced no germination in the seeds pre-treated with cold stratification and various concentrations of GA₃, whereas KNO₃ treatments both *in vivo* and *in vitro* explicitly increased germination percentage. Cold stratification showed no inciting effect on germination both *in vitro* and *in vivo* conditions. *In vitro* combined application of KNO₃ and GA₃ produced higher germination percentages than single applications. The stimulating effect of KNO₃ and GA₃ on germination percentage increased as the duration of seed immersing in KNO₃ increased. The seeds hold in 200 µM KNO₃ for 48 hours and planted on MS medium supplemented with 2 mg L⁻¹ GA₃ showed 100% germination. In conclusion, this study suggested that combined pre-treatment of KNO₃ with GA₃ had a great potential in breaking seed dormancy and increasing germination of Turkish endemic *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. species.

Keywords: Cold stratification, dormancy, gibberellic acid, potassium nitrate, seed

***In Vivo* ve *In Vitro* Koşullar Altında Çeşitli Ön Uygulamaların Türkiye Endemiği *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. Türünün Çimlenmesi Üzerine Etkisi**

ÖZET: Tıbbi ve aromatik bitkilerde tohum dormansisinin üstesinden gelmek için çeşitli ön uygulamalara karşı artan bir ilgi vardır. Bu çalışma, çeşitli ön uygulamaların Türkiye endemiği *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. türünün *in vivo* ve *in vitro* koşullarda çimlenmesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Tohumlar, GA₃ ve KNO₃'ün çeşitli konsantrasyonları ve yedi günlük aralıklarla 91 günlük soğukta katlama gibi üç ön muameleye tabi tutulmuştur. *In vivo* çimlenme testinde, soğukta katlama ve çeşitli GA₃ dozları ile ön muamele edilmiş tohumlarda çimlenme görülmezken, hem *in vivo* hem de *in vitro* koşullarda KNO₃ uygulamaları çimlenme yüzdesini arttırmıştır. Soğuk katlama, hem *in vitro* hem de *in vivo* koşullarda çimlenme üzerinde hiçbir teşvik edici etki göstermemiştir. KNO₃ ve GA₃'ün *in vitro* koşullarda kombine uygulanması, tek başlarına uygulamalarından daha yüksek çimlenme yüzdeleri üretmiştir. Tohumların KNO₃'te bekletme süresi arttıkça KNO₃ ve GA₃'ün çimlenme yüzdesi üzerindeki uyarıcı etkisi artmıştır. 48 saat boyunca 200 µM KNO₃ çözeltisinde bekletilen ve 2 mg L⁻¹ GA₃ ile takviye edilmiş MS ortamına ekilen tohumlarda, %100 çimlenme görülmüştür. Sonuç olarak, bu çalışma KNO₃'ün GA₃ ile birleştirilmiş ön uygulamasının tohum dormansisini kırmada ve endemik *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. türünün çimlenmesini artırmada büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Soğuk katlama, dormansi, giberellik asit, potasyum nitrat, tohum

¹ Muhammed Akif AÇIKGÖZ (Orcid ID: 0000-0003-2436-5605), Şevket Metin KARA (Orcid ID: 0000-0001-7755-1394), Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Ordu University, Ordu, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Muhammed Akif AÇIKGÖZ, e-mail: makifacikgoz@gmail.com

This study was presented orally at the "2nd International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences düzenlen held on 18-21 April 2017 in Antalya Turkey

INTRODUCTION

Turkey, located at the convergence point of three floristic regions, is known as one of the most biologically diverse countries in the temperate zone. Its plant diversity is manifested by the presence of over 12 000 plant species, around 30% of which are endemic (Uludag et al., 2017). Medicinal and aromatic plants belonging to Lamiaceae, Apiaceae and Asteraceae, with high rate of endemism, represent an important component of this biodiversity endowment of the country. The potential benefits of medicinal and aromatic plants are largely accounted for naturally occurring bioactive compounds, called secondary metabolites. The genus of *Achillea* as known “civanperçemi” in Turkish, a member of Asteraceae family, is represented by 59 species in Turkey, 31 of which are endemic (Tabanca et al., 2016; Demirci et al., 2018). The genus of *Achillea* has been proven to have an important secondary metabolite; the terpene camphor which has long been used in medicine and cosmetics industry due to its antimicrobial and anti-carcinogenic properties (Abdel-Rahman et al., 2015; Almadiy et al., 2016). Some previous studies have revealed that camphor content showed a wide range of variation in the species of *Achillea* genus, changing between 0.6% and 32.7% (Sampietro et al., 2016; Ghasemi, 2017). The main source of camphor is the species of *Cinnamomum camphora* Sieb. known as camphor tree and growing wild in the Far East countries, contains around 68% camphor compound (Frizzo et al., 2000; Zuccarini, 2009). *Achillea gypsicola* Hub.-Mor., an endemic yarrow species of Turkey, has 40% camphor content, although it has an herbaceous growth habit (Baser, 2016). With its relatively short growing period, it is apparent from these results that, *Achillea gypsicola* is a very good source in terms of camphor in the plants kingdom including woody plants. Within their native environments, endemic plants have been exposed to several serious threat and, in consequence of this, the production of certain

secondary metabolites with sufficient amount and quality form the plants grown in wild are inhibited (Paunescu, 2009). Furthermore, growing medicinal and aromatic plants with conventional techniques and producing secondary metabolites are of time consuming and rather costly. Plant cell cultures are of considerable importance and commonly used in production of these valuable phytochemicals of certain quality standards, without seasonal limitations (Bourgaud et al., 2001; Abdin et al., 2007). The first milestone in plant cell cultures providing rapid, easy and mass production of valuable secondary metabolites is to overcome seed dormancy and obtain a good level of germination *in vitro*. It has been a well-known fact that the seeds of certain medicinal and aromatic plant species have some degree of dormancy, easily germinating within their native environments, but failing to show good germination under laboratory conditions (Gupta, 2003; Zare et al., 2011). The need, thus, is apparent to develop some methods breaking dormancy in seeds and promoting germination, particularly *in vitro* condition. Foremost among these applications are such processes as subjecting seeds to cold stratification and keeping them in hormones and osmotic solutions (Bhardwaj et al., 2016). In the scientific literature, there has been no information concerning the potential seed dormancy problems and a study presenting the effect of seed pretreatments on germination of *Achillea gypsicola* species. Furthermore, a study we carried out with *Achillea gypsicola* indicated that the seeds exhibited some degree of dormancy and the present study will be the first attempt to overcome seed dormancy in this species (Acikgoz, 2017). In view of these points, this study was aimed to determine the effect of some pretreatments such as immersing seeds in gibberellic acid and potassium nitrate solutions and cold stratification on germination of Turkish endemic *Achillea gypsicola* Hub.-Mor. species both *in vivo* and *in vitro* conditions.

MATERIALS AND METHODS

The seeds of Turkish endemic *Achillea gypsicola* species collected from its natural habitat were used in the study. *Achillea gypsicola* plants were detected on the right-side hills at the 26th and 47th kilometers of Corum-Iskilip (latitude 40°73'N, longitude 34°47'E) road and the plant samples of both above- and below-ground organs were taken for species diagnosis on June 7, 2017. A herbarium of the plant samples was kept at normal room temperatures until species diagnosis. Species diagnosis was carried out by Assist. Prof. Dr. Sevda TÜRKİŞ, a member of the Science Education Department, Education Faculty of Ordu University. Voucher plant specimens were kept in the herbarium at Field Crops Department of Agricultural Faculty, Ordu University. The seeds were collected from the representing samples of the whole plants found at the region on August 13, 2017 and properly cleaned seeds were kept in jars with cork stoppers until they were subjected to germination tests.

Seed surface sterilization

The seeds were immersed at first in 70% alcohol for 10-15 sec for pre-sterilization and then rinsed with distilled water. Further, the seeds were surface sterilized by shaking in 25% sodium hypo-chloride (13% NaOCl) for 45 minutes and rinsed with distilled water.

In vivo germination tests

In this part of germination test, the seeds were subjected to three pretreatments as;

- Gibberellic acid (GA₃): The seeds were kept in solutions containing various GA₃ concentrations (25, 50, 75, 100, 200, 400 and 800 ppm) for 24 hours, along with the control (water).
- Cold stratification: The seeds were exposed to 13 cold stratifications with seven days interval in a period of 91 days.
- Potassium nitrate (KNO₃): The seeds were soaked in solutions containing 100 and 200 µM KNO₃ for several hours (12, 24, 36 and 48 hours), along with the control (water).

The germination tests were carried out with eight replications. Fifty seeds were placed in two layers of filter paper in petri dishes of 18 cm and the petri dishes were stored at 16/8 hours light/dark conditions at 25 °C for 14 days.

In vitro germination tests

The germination tests were repeated 6 times with petri dishes containing eight seeds each. The pH of the culture media of MS (Murashige and Skoog, 1962) was adjusted to 5.8. The petri dishes were stored at 16/8 hours light/dark conditions at 25 °C. A number of *in vitro* germination tests were carried out using GA₃, KNO₃ and cold stratification as seed pretreatments:

- GA₃ application to MS media; the seeds were planted in MS media including various concentrations (0, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 and 15 mg L⁻¹) of GA₃.
- Immersing seeds in GA₃; the seeds were planted in MS media with several concentrations (0, 0.5, 1 and 2 mg L⁻¹) of GA₃, after keeping them in solutions containing various levels (0, 25, 50, 75, 100, 200, 400 and 800 ppm) of GA₃ for 24 hours.
- Cold stratifications; the seeds exposed to 13 cold stratifications at 2 °C, in a period of 91 days with a seven-day interval, were planted in MS media having different concentrations (0, 0.5, 1 and 2 mg L⁻¹) of GA₃.
- Potassium nitrate (KNO₃) and gibberellic acid (GA₃) applications; the seeds were planted in MS media with four concentrations (0, 0.5, 1 and 2 mg L⁻¹) of GA₃ after soaking in KNO₃ solutions (100 and 200 µM) and in water (the control) for 12, 24, 36 and 48 hours.

The seeds, both *in vivo* and *in vitro*, with 2 mm of radicle were considered as germinated. Germination percentage was calculated as the ratio of the number of daily germinated seeds to the total number of seeds tested. Germination percentages were arcsine transformed and then data were subjected to an ANOVA. The assumptions of data normality and homogeneity

of variance were tested with the Kolmogorov-Smirnov test and the Levene's test (Steel and Torrie, 1980). Means compared with Tukey's HSD test and all calculations were performed with Minitab 17 statistical software.

RESULTS AND DISCUSSION

In vivo germination tests

In vivo germination tests revealed that no germination occurred with gibberellic acid (GA₃) and cold stratification, but *in vivo* potassium nitrate applications stimulated seed germination explicitly (Figure 1). Increasing concentrations of KNO₃ resulted in a significant increase in germination percentage, with no germination in the control solution (water). The interaction effect of KNO₃ concentrations x immersing hours was

found to be non-significant, that is, the stimulating effect of potassium nitrate concentrations on germination increased depending on immersing hours of the seeds in KNO₃ solution. The maximum germination percentages recorded in the seeds kept in 200 µM KNO₃ for 12, 24, 36 and 48 hours were found to be 10%, 12%, 27% and 33%, respectively. These results suggest that the stimulating effect of KNO₃ concentrations on germination percentage increases as the duration of seed immersing increases. The previous studies also indicated that KNO₃ applications played an effective role in breaking seed dormancy and increasing germination (Fariman et al., 2011; Gupta et al., 2011; Gashi et al., 2012).

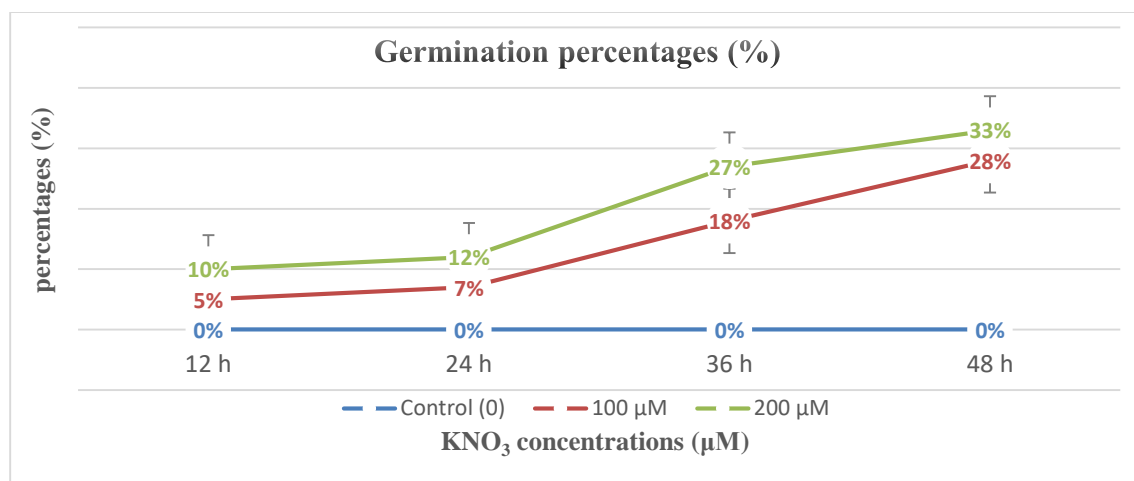


Figure 1. *In vivo* germination percentages (%) of the seeds kept in KNO₃ solutions of different concentrations for different hours

In vitro germination tests

In the first *in vitro* germination test, adding increasing concentrations of GA₃ to MS media resulted in a significant increase in germination percentage, as compared to the control. Germination percentages obtained from GA₃ treatments ranged from 14% to 19%, with no germination in the control treatment (Figure 2). With the first three GA₃ concentrations, germination percentage linearly increased from 17% to 19%, but decreased to 14% with additional concentrations.

The second *in vitro* germination test was consisted of two stages; at first, the seeds were kept in GA₃ solutions of several concentrations for 24 hours and then they were planted in MS media containing three levels of GA₃ solution, along with the control. GA₃ application of increasing levels to MS media produced a significant and regular increase in germination percentage, with the highest obtained in media containing the highest (2 mg/l) GA₃ level (Figure 3). Immersing seeds in increasing concentrations of GA₃ up to 200 ppm, before planting to MS

media, resulted in a constant increase in germination percentage up to 27%, with almost no changes in additional GA₃ concentrations. The germination percentage increased as GA₃ concentrations added to MS medium increased,

irrespective of GA₃ concentration of immersing solution, suggesting that two-way interaction of GA₃ concentrations MS media and immersing solution.

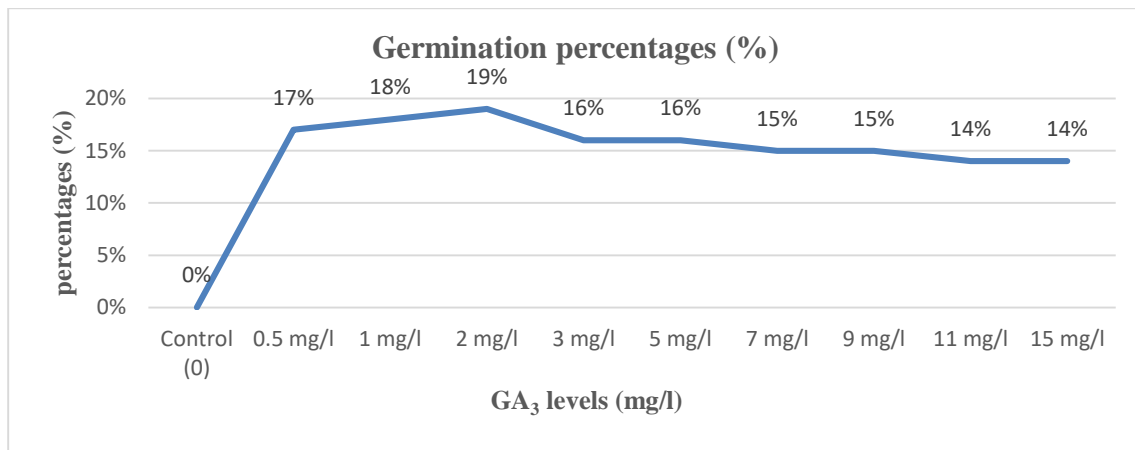


Figure 2. Germination percentages (%) of the seeds planted in MS media with various levels of GA₃

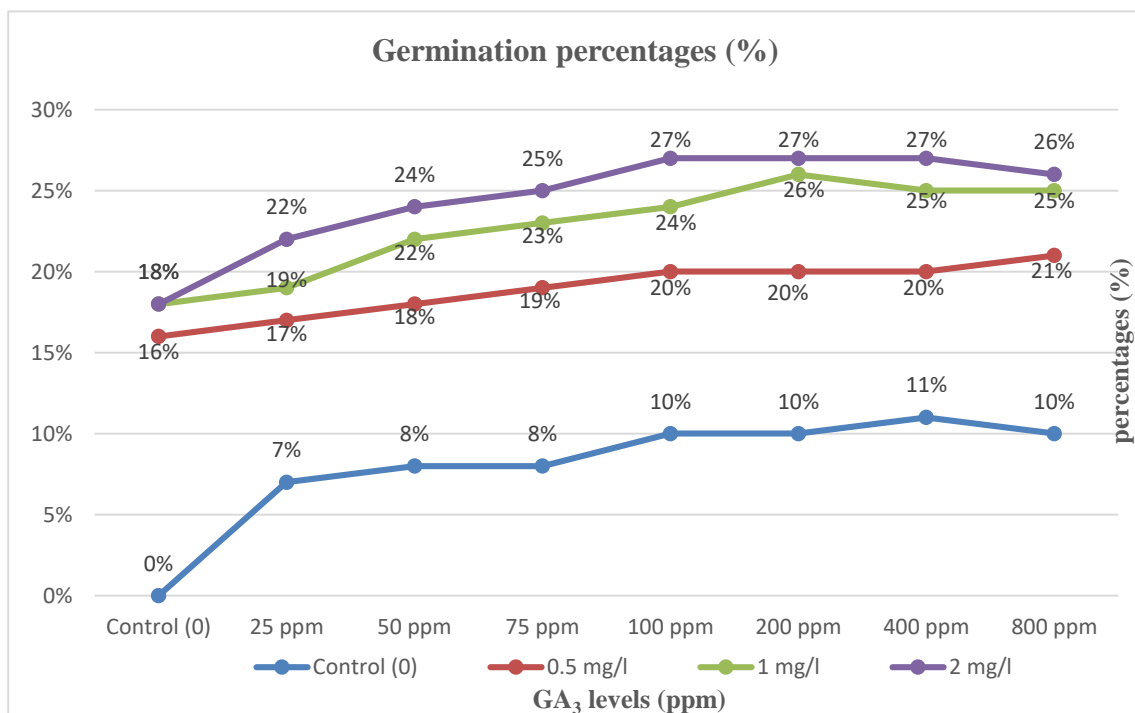


Figure 3. Germination percentages (%) of the seeds planted in MS media with several GA₃ levels, after keeping in GA₃ solutions of various concentrations for 24 hours

Several studies reported that certain *in vitro* pre-treatments such as soaking seeds in GA₃ solution for some times produced good results in breaking primer seed dormancy and reducing the

time taken for germination (Warakagoda and Subasinghe, 2014; Kadi et al., 2015; Elhindi et al., 2016). It was recorded that, dipping the seeds of *C. fenestratum* in 2250 mg L⁻¹ GA₃ solution for

24 h reduced the time taken for germination by removing inhibitory chemicals, facilitating embryo growth and reducing inherent ABA/GA₃ ratio (Warakagoda and Subasinghe, 2014). There was no germination in the seeds exposed to 13 cold stratifications at 2 °C, in a period of 91 days with a seven-day interval, before planting to MS media including several concentrations (0, 0.5, 1 and 2 mg L⁻¹) of GA₃. On the other hand, combined application of potassium nitrate and gibberellic acid significantly enhanced seed germination, ranging from 2.08 to 100% (Table 1). In combined application, the seeds were dipped in KNO₃ solutions of 100 and 200 µM and

in water (the control) for 12, 24, 36 and 48 hours before planting in MS media with 0.5, 1 and 2 mg L⁻¹ concentrations of GA₃, and the control. The germination percentages of the seeds steadily increased in accordance with the concentration of KNO₃ solution, incubation time in KNO₃ solution and GA₃ concentrations added to the growth medium. Three-way interaction of KNO₃ and GA₃ concentrations and immersing hours was found to be significant, suggesting that the effect of addition of increasing concentrations of GA₃ to MS media varied depending on KNO₃ concentrations and immersing hours of the seeds in KNO₃ solutions, and/or vice versa.

Table 1. Germination percentages* (%) of the seeds, stored in KNO₃ solutions of different concentrations for different hours, planted in media including GA₃ of different concentrations.

KNO ₃ µM	GA ₃ mg L ⁻¹	Immersing hours in KNO ₃			
		12 h	24 h	36 h	48 h
0	0	0.00±0.00l	12.50±2.08i	12.50±0.00ij	29.17±2.64g
	0.5	0.00±0.00l	14.58±2.64i	16.67±0.00ij	52.08±4.17f
	1	2.08±2.08k	22.92±3.23h	25.00±3.84h	52.08±2.64c
	2	6.25±2.80j	31.25±2.08g	35.42±2.80g	54.17±3.23b
100	0	4.17±2.64jk	18.75±2.64h	20.83±2.80i	81.25±3.84b
	0.5	4.17±2.64jk	20.83±4.17h	29.17±2.64g	89.58±2.08b
	1	8.33±2.64j	29.17±2.64g	33.33±2.64g	89.58±2.08c
	2	8.33±2.64j	35.42±3.84g	52.08±3.84f	89.58±2.08b
200	0	4.17±2.64jk	16.67±3.84h	22.92±2.64i	85.42±4.27d
	0.5	10.42±2.08j	27.08±3.84gh	35.42±3.84g	85.42±2.08b
	1	18.75±2.80i	56.25±2.80f	70.83±4.17de	89.58±2.08c
	2	25.00±3.23h	68.75±2.80e	81.25±2.80d	100.00±0.00a

Mean±Standard Error of Mean; Means with similar letter in % 5 level of Tukey test are not significant.

Among the three treatments, immersing hour appeared to be the most effective factor on seed germination, suggesting that effects of KNO₃ and GA₃ concentrations were predominantly determined by the duration of immersing hour. For example, the seeds pre-treated just in water for 48 hours showed 29.17% germination, higher than those of seeds treated with different concentrations of KNO₃ and GA₃ for 12 hours. The seeds exposed to pre-treatments of 100 and 200 µM KNO₃ solutions for 48 hours had much higher germination percentage than the

other applications. The highest germination (100%) was obtained from the combined application of immersing seed in 200 µM KNO₃ solution for 48 hours and adding 2 mg L⁻¹ GA₃ to MS medium. In order to break seed dormancy and increase germination, a number studies have been carried out using GA₃, KNO₃, cold stratification and acid scarification alone or together (Nadjafi et al., 2006; Cirak et al., 2007; Fariman et al., 2011; Elhindi et al., 2016). It is well documented that GA₃ enhances the biosynthesis of starch-digesting enzyme α amylase and this is assumed

to be an initially essential process of seed germination (McCrate et al., 1981; Kolumbina et al., 2006). Furthermore, it was concluded that using certain chemical stimulants as seed pretreatments could result in a reduction in seed growth inhibitors such as abscisic acid, one of the reasons for the positive effects of potassium nitrate on breaking dormancy and promoting germination. The effect of KNO_3 was discovered when it was proven that Knop's Solution encouraged germination of some plant species. The beneficial effect of KNO_3 was explained by the nitrate reductase enzyme activity in the production of nitrite/nitric oxide, which acted to remove dormancy and promote faster germination (Delian and Lagunovschi-Luchian, 2015). Most of the studies in the literature showed that germination percentages were higher with combined applications of these pretreatments, indicating a very good consistency with the results of the present study. When cold stratification and GA_3 was individually applied, the germination percentage was at most 68%, but when these two tested together, the germination percentage reached up to 91.66% (Zare et al., 2011). In a study with *Echinacea purpurea* L. seeds, using GA_3 and cold stratification alone gave 32% germination percentage as the highest, but with combined application the highest percentage was found to be 90.02% (Zahed et al., 2015). Gibberellic acid has been reported to induce an increase on the effect of certain germination promoters such as HNO_3 , H_2SO_4 , chilling and soaking with water in *Ferula gummosa* Boiss and *Teucrium polium* L. species, traditional medicinal plants in Iran (Nadjafi et al., 2006). The response to acid scarification and water soaking in both species was stronger when GA_3 was combined, indicating an apparent synergistic response. It was reported that highest germination percentage was 32% when KNO_3 and cold stratification used separately, but with combined application germination percentage significantly increased up to 76% (Raisi et al.,

2013). In a study with *Ramonda serbica* Panc. and *Ramonda nathalie* Panc. endemic species of Balkan Peninsula, the highest germination percentage was obtained in the seeds treated 1000 ppm $\text{GA}_3 + 0.3\% \text{KNO}_3$ (92.26%) and 500 ppm $\text{GA}_3 + 0.2\% \text{KNO}_3$ (91.81%), compared to the seeds (9.26%) without pretreatment (Gashi et al., 2012). Delian and Lagunovschi-Luchian (2015) stated that potassium phosphate and ascorbic acid could be employed as alternative carrot seed priming treatments to provide rapid, highest germination percentage and early vigorous seedling growth under saline stress conditions. The effects of germination stimulants on breaking seed dormancy and increasing germination can be independent of each other, additive, and interactive (Chuanren et al., 2004).

CONCLUSION

In vivo germination test resulted in no germination in *Achillea gypsicola* seeds pretreated with GA_3 and cold stratification, while KNO_3 applications both *in vivo* and *in vitro* highly promoted germination percentage. Cold stratification at 2 °C had no inciting effect on seed germination both *in vitro* and *in vivo* conditions. *In vitro* combined applications of both KNO_3 and GA_3 produced higher germination percentages than separate applications. *In vitro* germination percentage of *Achillea gypsicola* seeds pretreated with 200 μM KNO_3 for 48 hours and planted on MS medium supplemented with 2 mg L^{-1} GA_3 reached to 100%. In conclusion, the present study has established a highly effective strategy for breaking seed dormancy and increasing seed germination of *Achillea gypsicola* through combined application of KNO_3 and GA_3 solutions.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are thankful to Scientific Research Projects Unit (BAP) of Ordu University for providing support to this research, with the number of AR-1644 BAP Project.

REFERENCES

- Abdel-Rahman RF, Algasoumi S, El-Desoky A, Soliman G, Pare G, Hegazy ME, 2015. Evaluation of the anti-inflammatory, analgesic and anti-ulcerogenic potentials of *Achillea fragrantissima*. South African Journal of Botany, 98: 122-127.
- Abdin MZ, Zhu Y, Tan B, Bay B, Liu C, 2007. Enhancing bioactive molecules in medicinal plants. Natural Products, 3: 45-57.
- Acikgoz MA, 2017. The determination of secondary metabolite production potential with callus culture in the species of *Achillea gypsicola*. Ordu University, Institute of Science, PhD Thesis (Printed).
- Almadiy AA, Nenaah GE, Al-Assiuty BA, Moussa EA, Mira NM, 2016. Chemical composition and antibacterial activity of essential oils and major fractions of four *Achillea* species and their nanoemulsions against foodborne bacteria. LWT-Food Science and Technology, 69: 529-537.
- Baser KHC, 2016. Essential oils of *Achillea* species of Turkey. Natural Volatiles & Essential Oils, 3: 1-14.
- Bhardwaj AK, Kapoor S, Naryal A, Bhardwaj P, Warghat AR, Kumar B, Chaurasia OP, 2016. Effect of various dormancy breaking treatments on seed germination, seedling growth and seed vigor of medicinal plants. Tropical Plant Research, 3: 508-516.
- Bourgaud F, Gravot A, Milesi S, Gontier E, 2001. Production of plant secondary metabolites, a historical perspective. Plant Science, 5: 839-851.
- Chuanren D, Bouchu V, Vangian L, Jing C, Lie L, Huan NZ, 2004. Effect of chemical and physical factors to improve the germination rate of *Echinacea angustifolia* seeds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 37: 101-105.
- Cirak C, Kevseroğlu K, Ayan AK, 2007. Breaking of seed dormancy in a Turkish endemic *Hypericum* species: *Hypericum aviculariifolium depilatum* var. *depilatum* by light and some pre-soaking treatments. Journal of Arid Environments, 68: 159-164.
- Delian E, Lagunovschi-Luchian V, 2015. Germination and vigour of primed *Daucus carota* L. seeds under saline stress conditions. Romanian Biotechnological Letters, 20: 10833- 10840.
- Demirci B, Başer KHC, Aytaç Z, Khan SI, Jacob MR, Tabanca N, 2018. Comparative study of three *Achillea* essential oils from eastern part of Turkey and their biological activities. Records of Natural Products, 12: 195-200.
- Elhindi KM, Dewir YH, Asrar AW, Abdel-Salam E, El-Din AS, Ali M, 2016. Improvement of seed germination in three medicinal plant species by plant growth regulators. Horticulture Science, 51: 887-891.
- Fariman ZK, Azizi M, Noori S, 2011. Seed germination and dormancy breaking techniques for *Echinacea purpurea* L. Journal of Biological and Environmental Sciences, 5: 7-10.
- Frizzo CD, Santos AC, Paraul N, Serafini LA, Dellacassa E, Lorenzo D, Moyna P, 2000. Essential oils of camphor tree (*Cinnamomum camphora* Nees and Eberm) cultivated in southern Brazil. Journal of Brazilian Archives of Biology and Technology, 43: 313-316.
- Gashi B, Abdullai K, Mata V, Konglika E, 2012. Effect of gibberellic acid and potassium nitrate on seed germination of the resurrection plants *Ramonda serbica* and *Ramonda nathaliae*. African Journal of Biotechnology, 11: 4537-4542.
- Ghasemi PA, 2017. Chemical composition of the essential oils from the leaves and flowers of two *Achillea* species from Iran. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 20: 205-214.

- Gupta SM, Pandey P, Grover A, Ahmed Z, 2011. Breaking seed dormancy in *Hippophae salicifolia*, a high value medicinal plant. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 17: 403-406.
- Gupta V, 2003. Seed germination and dormancy breaking techniques for indigenous medicinal and aromatic plants. *Journal of Medicinal and Aromatic Plants Science*, 25: 402-407.
- Kadi K, Alaoui MM, Hamli S, Addad D, Dib D, Yahia A, 2015. Seed germination and dormancy breaking techniques for white henbane (*Hyoscyamus albus* L.). *Advances in Environmental Biology*, 9: 17-22.
- Kolumbina M, Blesing M, Mares DJ, 2006. α -Amylase and programmed cell death in aleurone of ripening wheat grains. *Journal of Experimental Botany*, 57: 877-885.
- McCrate AJ, Nielsen MT, Paulsen GM, Heyne EG, 1981. Gibberellic acid effects on germination and α amylase activity of winter wheats. *Euphytica*, 30: 875-880.
- Murashige T, Skoog F, 1962. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures. *Plant Physiology*, 15: 473-497.
- Nadjafi F, Bannayan M, Tabrizi L, Rastgoo M, 2006. Seed germination and dormancy breaking techniques for *Ferula gummosa* and *Teucrium polium*. *Journal of Arid Environments*, 64: 542-547.
- Paunescu A, 2009. Biotechnology for Endangered Plant Conservation: A Critical Overview. *Romanian Biotechnological Letters*, 14: 4095-4103.
- Raisi A, Kalat SN, Darban AS, 2013. The study effects of stratification, temperature and potassium nitrate on seed dormancy breaking. *World Applied Sciences Journal*, 21, 379-383.
- Sampietro DA, Lizarraga EF, Ibatayev ZA, Omarova AB, Suleimen YM, Catalan CA, 2016. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from *Acantholippia deserticola*, *Artemisia proceriformis*, *Achillea micrantha* and *Libanotis buchtormensis* against phytopathogenic bacteria and fungi. *Natural Product Research*, 30: 1950-1955.
- Steel RGD, Torrie JH, 1980. Principles and procedures of statistics, second edition. McGraw-Hill Publishing Company, New York, USA.
- Tabanca N, Demirci B, Aytaç Z, Başer KHC, 2016. Chemical composition of *Achillea schischkinii* Sosn. an endemic species from Turkey. *National Volatiles & Essential Oils*, 3: 24-28.
- Uludag A, Aksoy N, Yazlik A, Arslan ZF, Yazmis E, Uremis I, Brundu G, 2017. Alien flora of Turkey: checklist, taxonomic composition and ecological attributes. *NeoBiota*, 35: 61-85.
- Warakagoda PS, Subasinghe S, 2014. *In vitro* Seed Germination of *Coscinium fenestratum* (Gaertn.). *Annual Research & Review in Biology*, 4: 3549-3565.
- Zahed SY, Ramin AA, Baninasab B, 2015. Effect of gibberellic acid, stratification and salinity on seed germination of *Echinacea purpurea* cv. Magnus. *Herba Polonica*, 61: 13-22.
- Zare AR, Solouki M, Omidi M, Irvani N, Abasabadi AO, Nezhad NM, 2011. Effect of various treatments on seed germination and dormancy breaking in *Ferula assa foetida* L. (Asafetida), a threatened medicinal herb. *Trakia Journal of Sciences*, 9: 57-61.
- Zuccarini P, 2009. Camphor: Risks and benefits of a widely used natural product. *Journal of Applied Science of Environmental Management*, 2: 69-74.

Satureja cuneifolia Ten. (Lamiaceae) Türünün Farklı Kurutma Yöntemleri Uygulanarak Uçucu Yağ Oranlarının ve Uçucu Yağ Bileşenlerinin Tespit Edilmesi

Cenk PAŞA^{1*}, Turgut KILIÇ², Selami SELVİ¹, Züleyha ÖZER SAĞIR¹

ÖZET: Bu çalışmada, *Satureja cuneifolia* Ten. türü üzerinde farklı kurutma yöntemleri uygulanarak farklı diurnal dönemlerde uçucu yağ oranı ve uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada *S. cuneifolia* türünün uçucu yağ oranları ve uçucu yağ bileşenleri tespit edilmiştir. *S. cuneifolia*'nın yaprakları, üç farklı kurutma yöntemi kullanılarak (güneşte 10 saat, gölgede 16 saat ve etüvde 40 °C'de 10 saat) kurutulmuştur. Uçucu yağ hidrodistilasyon yöntemi ile elde edildikten sonra uçucu yağ bileşenleri GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Farklı kurutma yöntemlerinin uçucu yağ oranı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Elde edilen verilere göre en yüksek uçucu yağ oranı gölgede kurutmada (% 1.88), en düşük uçucu yağ oranı ise etüvde kurutmada (% 1.78) tespit edilmiştir. Uçucu yağ bileşenlerinden carvacrol ve p-cymene gölgede kurutma yönteminde en yüksek değerlere ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Satureja cuneifolia*, carvacrol, p-cymene, ontogenetik, uçucu yağ bileşenleri

Determination of Essential Oil Ratio and Essential Oil Components By Applying Different Drying Methods of *Satureja cuneifolia* (Lamiaceae) Species

ABSTRACT: In this study, it is aimed to determine the essential oil ratio and essential components in different diurnal periods by applying different drying methods on type *Satureja cuneifolia* Ten. For this purpose, essential oil ratios and essential oil components of type *Satureja cuneifolia* Ten. were determined. The leaves of *S. cuneifolia* was dried using three different drying methods (sun-drying for 10 h, shade drying for 36 h, and oven drying at 40 °C for 10 h). After the essential oil was obtained by hydro-distillation, the essential oil components were analyzed by capillary GC-MS. The effect of different drying methods on the essential oil ratio was found to be statistically significant. According to the obtained data, the highest amount of essential oil was found in shade drying (1.88 %) and the lowest amount of essential oil was detected in oven drying (1.78 %). The essential oil components carvacrol and p-cymene reached the highest values in shade drying method.

Keywords: *Satureja cuneifolia*, carvacrol, p-cymene, ontogenetic, essential oil components

¹ Cenk PAŞA (Orcid ID: 0000-0002-6125-9767), Selami SELVİ (Orcid ID: 0000-0002-9959-6945), Züleyha ÖZER SAĞIR (Orcid ID: 0000-0003-4957-5756), Balıkesir Üniversitesi, Altınoluk Meslek Yüksekokulu, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı, Altınoluk, Edremit, Balıkesir, Türkiye

² Turgut KILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-6842-3160), Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Cenk PAŞA, e-mail: cpasa@balikesir.edu.tr

Bu makale 25 Aralık 2015 tarihinde Dubai'de düzenlenen 5th International Conference on Agricultural, Ecological and Medical Sciences kongresinde poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Satureja L. cinsi, Lamiaceae familyasının önemli bir üyesi olup, Orta Doğu, Akdeniz, Avrupa, Batı Asya, Kuzey Afrika, Kanarya Adaları ve Güney Amerika'da yayılım göstermekte ve dünyada yaklaşık 200 tür içermektedir (Silic 1979).

Satureja cinsi, Türkiye'de 5'i endemik olmak üzere toplam 15 tür (16 takson) ile temsil edilmektedir. *Satureja* türlerinde yüksek miktarda timol ve karvakrol bulunması nedeniyle gıda, ilaç ve kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Momtaz ve Abdollahi 2010). Ayrıca; Lamiaceae familyasına ait *Origanum*, *Satureja*, *Thymra*, *Coridotymus* ve *Thymus* türleri de yapısında timol ve karvakrol bileşenlerini içermekte olup ülkemizde bitkisel çay olarak kullanılmaktadır (Kurcuoğlu ve ark 2001). Alternatif tıpta bitkinin sekonder metabolitlerinden dolayı yöre halkı tarafından diüretik, iltihap giderici ve gastrointestinal hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Baytop 1999). Yapılan fitokimyasal araştırmalarda, *Satureja* türlerinin ana bileşenleri olarak esansiyel yağlar, tanenler, fenolik bileşikler, steroller, asitler, sakız, müsilaj ve katekol içerdiği tespit edilmiştir (Momtaz ve Abdollahi 2010).

Bitkilerin kimyasal bileşimi; yetiştiği mevsime, coğrafi koşullara, toprak koşullarına, hasat dönemine, farklı kurutma yöntemlerine ve distilasyon tekniğine bağlı olarak değişim göstermektedir (Baydar ve ark. 2004). Tıbbi ve aromatik bitki türlerinin farklı kurutma yöntemlerinin ve gelişme aşamalarının, uçucu yağının kimyasal bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesi için çeşitli araştırmalar mevcuttur (Rani ve ark. 2017; Hassanpouragdan ve ark. 2014). Genel olarak, etüvde kurutma yöntemi literatürde en iyi yöntem olarak bildirilmektedir (Figiel ve ark 2010, Rohloff ve ark 2005, Sarosi ve ark 2013). Bu nedenle, aromatik bitkiler için en iyi kurutma yönteminin belirlenip

uygulanması, uçucu yağ oranı ve bileşimini arttırmada faydalı olabileceği düşünülmektedir.

S. cuneifolia, Türkiye'de "Kaya kekiği ya da Dağ kekiği" olarak bilinmekte ve genellikle Türk mutfağında baharat olarak kullanılmaktadır (Baytop 1999). Türkiye'nin Ege ve Akdeniz bölgelerinin dağlık bölgelerinde uçucu yağ ve aromatik su üretmek için kullanılan ve yöre halkı tarafından iyi bilinen bir aromatik bitkidir (Tümen ve ark 1998).

Bu çalışmada, *S. cuneifolia* türünün ontogenetik varyabilitenin (çiçeklenme öncesi, tam çiçeklenme ve çiçeklenme sonrası) ve farklı kurutma yöntemlerinin (güneşte, gölgede ve etüvde kurutmada) uçucu yağ oranı ve uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Araştırma ile özellikle baharat ve bitkisel çay olarak da tüketilen bu bitkinin uçucu yağ oranları ve aroması bakımından en uygun kurutma yöntemi ve toplanma dönemi ortaya konacak ve türden en etkili faydalanma şekli belirlenecektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bitkisel Materyal

Satureja cuneifolia türüne ait örnekler B2 İzmir: Bozdağ-Ödemiş ilçesinin yukarı kesimleri, kayalık yamaçlar, 1162 m., 38° 17' 999"N, 28° 3' 088"E., 22.07.2013, SV 1114 lokalitesinden toplanmıştır.

Bitkiler aynı lokaliteden çiçeklenme öncesi, çiçeklenme ve meyve zamanı olmak üzere farklı dönemlerde biyoçeşitliliğe ve bitkinin yayılış alanına zarar vermeden toprak üstü kısımlarından örnekler alınmış ve polietilen poşetler içerisine konularak üzeri etiketlenmiştir.

Kurutma Yöntemleri

Çiçeklenme öncesi dönemden itibaren, bitki materyali toplanmasından sonra üç farklı kurutma yöntemi (güneşte kurutma, gölgede kurutma ve etüvde kurutma) uygulanmıştır. Gölgede kurutma, oda sıcaklığında (21 °C) 16 saat boyunca; güneşte kurutma 10 saat boyunca; etüvde kurutma ise 40 °C'de 10 saat olarak yapılmıştır.

Uçucu yağ analizi

Araziden toplanan *S. cuneifolia* türüne ait kurutulmuş bitkisel materyalden alınan 100 gr numune hidrodistilasyon yöntemi ile clevenger aparatında 3 saat kaynatılarak uçucu yağ eldesi sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen uçucu yağın yüzde miktarı hesaplanmıştır. Toplam uçucu yağ oranı analizi Balıkesir Üniversitesi Altınoluk Meslek Yüksekokulu Kimya Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

GC-MS Analizleri

Örneklerin uçucu yağ bileşenlerinin tespiti TÜBİTAK UME Kimya Laboratuvarında bulunan Thermo Electron Trace 2000 GC model Gaz Kromatografisi ve Thermo Electron DSQ Quadropole Kütle Spektrometresi ile yapılmıştır. Kovats İndekslerinin (KI) hesaplanmasında referans olarak homolog bir n-alkan serisi kullanılmıştır. Bileşiklerin tanımlanması, tutma süreleri ve kütle spektrumlarının, orijinal numunelerden NIST ve Wiley spektrumlarından elde edilenlerle ve literatür verilerinden

karşılaştırılmasına dayandırılmıştır (Sağır ve ark. 2017).

İstatiksel Analizler

Varyans analizleri TARİST hazır paket programına göre yapılmıştır (Soysal 1993). İstatistiki anlamda önemli bulunan ortalama değerler Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Uçucu yağ oranı değerleri arasındaki fark istatistiki olarak ($p \leq 0.01$) önemli tespit edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Varyans analiz sonuçlarına göre farklı kurutma tipleri ve ontogenetik varyabilite üzerinde evrelerinde uçucu yağ oranı değerleri arasındaki farklar istatistiki olarak önemli ($p \leq 0.01$) bulunmuştur.

S. cuneifolia türünün ontogenetik varyabilitesi incelendiğinde en yüksek uçucu yağ oranı, çiçeklenme öncesi dönemde % 2.28-2.41, tam çiçeklenme döneminde % 1.85-2.04 ve çiçeklenme sonrası dönemde % 1.19-1.22 olarak belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. *S. cuneifolia* türünün ontogenetik varyabilite ve farklı kurutma yöntemlerinde uçucu yağ oranları (%)

	Ontogenetik Varyabilite			
	Çiçeklenme Öncesi	Tam Çiçeklenme	Çiçeklenme Sonrası	Ortalama
Güneşte kurutma	2.32 b	1.98 e	1.24 g	1.84 ab
Gölgede kurutma	2.41a	2.04 d	1.19 h	1.88 a
Etüvde kurutma	2.28 c	1.85 f	1.22 gh	1.78 b
Ortalama	2.34 a	1.95 b	1.21 c	1.83

*CV: 6.72; LSD ort: 0.27; LSD ort: 0.031; LSD interaksiyon: 0.054

** Her sütunda aynı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiki olarak fark yoktur.

Farklı kurutma yöntemleri sırasında uçucu yağların muhtevasında tek yönlü değişim eğilimi gözlenmiştir. Farklı kurutma yöntemlerinde, uçucu yağ oranı en yüksek gölgede kurutmada %1.19-2.41, güneşte kurutmada % 1.24-2.32 ve etüvde kurutmada ise % 1.22-2.34 olarak saptanmıştır.

Araştırma sonuçlarına göre; gölgede kurutma yöntemi ile çiçeklenme öncesi dönemde p-cymene (% 22.5), carvacrol (% 41.4), thymol (% 8.0), γ -terpinene (% 4.7) ve borneol (% 4.1);

tam çiçeklenme döneminde p-cymene(% 23.7), carvacrol (% 41.2), thymol (% 7.4), γ -terpinene (% 5.6) ve borneol (% 3.8); çiçeklenme sonrası dönemde ise p-cymene(% 21.4), carvacrol (% 38.4), thymol (% 7.1), γ -terpinene (% 4.9) ve borneol (% 3.5) saptanmıştır. Güneşte kurutma yöntemi ile çiçeklenme öncesi dönemde p-cymene (% 22.3), carvacrol (% 38.2), thymol (% 6.9), γ -terpinene (% 4.2) ve borneol (% 4.1); tam çiçeklenme döneminde p-cymene(% 22.8), carvacrol (% 38.8), thymol (% 5.2), γ -terpinene

Satureja cuneifolia Ten. (Lamiaceae) Türünün Farklı Kurutma Yöntemleri Uygulanarak Uçucu Yağ Oranlarının ve Uçucu Yağ Bileşenlerinin Tespit Edilmesi

(% 4.6) ve borneol (% 4.7); çiçeklenme sonrası dönemde ise p-cymene(% 21.2), carvacrol (% 37.7), thymol (% 6.0), γ -terpinene (% 4.4) ve borneol (% 4.9) belirlenmiştir. Etüvde kurutma yöntemi ile çiçeklenme öncesi dönemde p-cymene (% 22.0), carvacrol (% 39.1), thymol (% 5.2), γ -terpinene (% 4.0) ve borneol (% 5.1); tam

çiçeklenme döneminde p-cymene(% 23.1), carvacrol (% 38.3), thymol (% 5.8), γ -terpinene (% 2.4) ve borneol (% 5.2); çiçeklenme sonrası dönemde ise p-cymene(% 21.9), carvacrol (% 38.2), thymol (% 5.1), γ -terpinene (% 3.1) ve borneol (% 5.4) tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. *Satureja cuneifolia* türünün uçucu yağ bileşenleri

K.I.	Bileşenler	Gölgede Kurutma			Güneşte Kurutma			Etüvde Kurutma		
		Çiçeklenme Öncesi (%)	Tam Çiçeklenme (%)	Çiçeklenme Sonrası (%)	Çiçeklenme Öncesi (%)	Tam Çiçeklenme (%)	Çiçeklenme Sonrası (%)	Çiçeklenme Öncesi (%)	Tam Çiçeklenme (%)	Çiçeklenme Sonrası (%)
938	α -pinene	0.7	1.1	0.6	1.6	1.6	1.5	0.6	0.5	1.0
950	camphene	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	1.0	0.6
1025	p-cymene	22.5	23.7	21.4	22.3	22.8	21.2	22.0	23.1	21.9
1040	β -ocimene	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	1.3	1.3	1.4
1058	γ -terpinene	4.7	5.6	4.9	4.2	4.6	4.4	4.0	2.4	3.1
1098	linalool	1.2	1.8	2.7	2.2	2.5	2.9	1.9	1.1	2.0
1149	myrcene	1.0	0.9	1.1	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7
1164	borneol	4.1	3.8	3.5	4.1	4.7	4.9	5.1	5.2	5.4
1182	1.8-cineole	1.3	1.4	1.1	1.1	1.2	1.1	2.0	1.2	1.3
1247	p-cymene-8-ol	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	1.2	1.3	1.2
1290	thymol	8.0	7.4	7.1	6.9	5.2	6.0	5.2	5.8	5.1
1300	carvacrol	41.4	41.2	38.4	38.2	38.8	37.7	39.1	38.3	38.2
1353	eugenol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	1.1	1.1
1477	geraniol	0.7	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	1.1	2.7	2.4
1508	β -bisabolene	3.2	2.1	2.7	0.5	0.5	0.8	1.0	1.5	1.5
1579	spathulenol	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
1583	aromadendrene	0.6	0.5	0.8	0.4	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5
1584	Caryophyllene oxide	0.4	0.4	0.5	2.1	2.0	2.0	0.6	0.4	0.7
1633	nerol	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.6	0.2	0.2	0.2
1646	α -terpineol	0.9	0.9	0.8	0.5	0.5	0.9	0.5	0.5	0.5
1680	geraniol	2.1	2.4	2.9	2.6	2.7	3.0	2.1	3.2	2.0
	Total	95.2	96.7	91.9	90.6	91.1	90.4	91.3	92.3	91.1

*Kovats İndeksi

Bazı araştırmacılar tarafından, farklı bitkiler üzerinde sekonder metabolitlerin ontogenetik varyasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Miriam ve Pfeifer (1959) *Papaver somniferum*, Fairbairn ve Challen (1959) *Conium maculatum* türünde meyve oluşum döneminde alkaloid değişiklikleri üzerinde araştırma yapmıştır. Schwob ve ark. (2004), *Hypericum perforatum*'da ontogenetik varyabilite üzerine yaptıkları araştırmada uçucu yağ bileşenlerinde değişim tespit etmişlerdir. Smith ve ark. (1996), tıbbi bitkilerde mevsim ve ontogenetik varyasyonun bitkilerin kimyasal bileşenleri üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Hafi ve ark. (2017), *Satureja thymbra*, *Satureja cuneifolia*, *Thymus syriacus*, *Coridothymus* ve *Thymbra spicata* türlerinin uçucu yağ bileşenlerini tespit etikleri çalışmada, *S. cuneifolia* türünün uçucu yağ bileşenlerini carvacrol (% 38.8), thymol (% 23.6), p-cymene (% 16.9), γ -terpinene (% 3.0) olarak saptamışlardır. Yaylı ve ark. (2014), *S. cuneifolia* türünün uçucu yağ bileşenlerini carvacrol (% 32.6), p-cymene (% 22.2), gamma-terpinene (% 15.1), myrcene (% 5.5) ve caryophyllene (% 3.3) saptamışlardır. El Beyrouthy ve ark. (2015), *S. cuneifolia* türünün 3 farklı gelişme döneminde (çiçeklenme öncesi, çiçeklenme dönemi ve çiçeklenme sonrası) toplanan bitkilerde 45 adet uçucu yağ bileşeni

tespit etmiştir. Uçucu yağın ana bileşenlerini carvacrol (% 20.4-52.1), p-cymene (% 9.1-30.2) ve γ -terpinene (% 5.9-23.9) olarak saptamışlardır. Tam çiçeklenme döneminde en yüksek carvacrol (% 52.1) ve thymol (% 18.7) değeri tespit edilmiştir. Farklı gelişme dönemlerinden toplanan bitkilerin uçucu yağında carvacrol oranı yüksek bulunmuştur.

Bazı araştırmalarda carvacrol ana bileşen olarak belirlenmiştir (Tümen ve ark 1998, Baydar ve ark, 2004; Biavati, ve ark, 2004; Azaz ve ark, 2005; Eminağaoğlu ve ark. 2007; Oke ve ark, 2009). Araştırma sonucunda uçucu yağın ana bileşenleri carvacrol, p-cymene ve γ -terpinene olarak saptanmıştır. Çalışmalardan elde edilen bulgular ile benzer çalışmalar kıyaslandığında elde edilen sonuçların paralellik gösterdiği görülmüştür.

Rellan ve ark. (2015), Farklı *Satureja* türlerinin uçucu yağ bileşenlerinin tespiti için yaptıkları çalışmada 72 adet uçucu yağ bileşeni tespit etmişlerdir. *S. montana* türünde carvacrol (% 59.72±1.50), γ -terpinene (% 17.40±1.11), *S. cuneifolia* türünde camphor (% 45.04±1.67) ve camphene (% 12.42±1.71), *S. innotata* türünde ise linalool (% 23.94±7.58) ve geraniol (% 8.62±3.45) belirlemiştirlerdir. Öte yandan, Hırvatistan'da yapılan araştırmalarda *S. cuneifolia*'ya ait yağın carvacrol yüzdesinin düşük olduğu saptanmıştır (Milos ve ark, 2001; Skocibušić ve Bezic, 2004). Araştırma sonuçlarındaki farklılıklar uçucu yağın kimyasal bileşiminin iklimsel, mevsimsel ve coğrafi koşullara göre değişim göstermesinden kaynaklanmaktadır (Baydar ve ark. 2004).

SONUÇ

Bu çalışmada, *S. cuneifolia* türünün ontogenetik varyabilite ve farklı kurutma yöntemlerinde uçucu yağ oranı ve bileşenleri belirlenmiştir. *S. cuneifolia* türünde en yüksek uçucu yağ oranı çiçeklenme öncesi dönemde gölgede yapılan kurutma yöntemi ile elde edilmiştir. Uçucu yağ bileşenlerinden carvacrol

ve p-cymene gölgede kurutma yönteminde çiçeklenme öncesi ve tam çiçeklenme dönemlerinde en yüksek değerlere ulaştığı saptanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (2015/119) tarafından desteklenmektedir. Çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Azaz AD, Kurkcuoglu M, Satol F, Baser, KHC, Tumen, G, 2005. In vitro antimicrobial activity and chemical composition of some *Satureja* essential oils. Flavour and Fragrance Journal, 20: 587–591.
- Baydar H, Sagdic O, Ozkan G, Karadogan T, 2004. Antibacterial activity and composition of essential oils from *Origanum*, *Thymbra* and *Satureja* species with commercial importance in Turkey. Food Control, 15: 169–172.
- Baytop T, 1999. Therapy with medicinal plants in Turkey (Past and Present). Nobel Medicine Publications, 2nd edition, Istanbul, 118-119 s.
- Biavati B, Ozcan M, Piccaglia R, 2004. Composition and antimicrobial properties of *Satureja cuneifolia* Ten. and *Thymbra sintonisii* Bornm. et aznav. subsp. isaurica P.H. Davis essential oils. Annals of Microbiology, 54, 393–440.
- El Beyrouthy M, Cazier F, Arnold NA, Aboukais A, 2015 . Seasonal Variation in Yield and Composition of Essential Oil from *Satureja cuneifolia* Ten. Growing Wild in Lebanon. TEOP 18 (4) 2015 pp 908 – 916.
- Eminağaoğlu O, Tepe B, Yumrutas O, Akpulat HA, Daferera D, Polissiou M, 2007. The in vitro antioxidative properties of the essential oils and methanol extracts of *Satureja spicigera* (K. Koch.) Boiss. and *Satureja cuneifolia* Ten. Food Chemistry, 100, 339–343.
- Fairbairn JW, Challen SB, 1959. Alkaloids of Hemlock (*Conium maculatum* L.) distribution in relation to the development of the fruit. Biochem, 72: 556-562.

- Figiel A, Szumn A, Gutiérrez-Ortiz A, Carbonell-Barrachina AA, 2010. Composition of Oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method. J. Food Engineering. 98: 240-247.
- Hafi MA, Beyrouthy ME, Ouaini N, Stien D, Rutledge D, Chaillou S, 2017. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Satureja, Thymus and Thymbra Species Grown in Lebanon. Chem. Biodiversity 2017,14, e1600236.
- Hassanpouraghdam MB, Hassani A, 2014. Oven and conventional drying methods effect volatile oil content and composition of *Mentha pulegium* L. J. Essential oil Bearing Plants. 17:346-352.
- Kurcuoğlu M, Tümen G, Başer KHC, 2001. Essential oil constituents of *Satureja* biosseri from Turkey. Khim.Prir. Soedin., 37, 280-281.
- Milos M, Radonic A, Bezic N, Dunkic V, 2001. Localities and seasonal variations in the chemical composition of essential oils of *Satureja montana* L. and *S. cuneifolia* Ten. Flavour Fragrance Journal, 16, 157-160.
- Miriam R, Pfeifer S, 1959. Über die Veränderungen im Alkaloidhaushalt der Mohnpflanze während einer Vegetationsperiode. Sci Pharm., 27: 34-40.
- Momtaz S, Abdollahi M, 2010. An Update on Pharmacology of *Satureja* Species; From Antioxidant, Antimicrobial, Antidiabetes and Anti-hyperlipidemic to Reproductive Stimulation. International Journal of Pharmacology 6,(4), 346-353
- Oke F, Aslim B, Ozturk S, Altundag S, 2009. Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Satureja cuneifolia* Ten. Food Chemistry. 112(4): 874-879.
- Rani A, Bisht M, Pande C, Tewari G, Bhatt S, Matiyani M, 2017. Effect of drying on the volatiles of leaves of *Murraya koenigii* (L.) Spreng. J. Essential oil Bearing Plants. 20: 552-558.
- Rellán DG, Blázquez MA, Boira H, 2015. Differential Essential Oil Composition and Morphology between Perennial *Satureja* species Growing in Spain. Rec. Nat. Prod. 9: 4 (2015) 623-627.
- Rohloff J, Dragland S, Mordal R, Iversen T, 2005. Effect of harvest time and drying method on biomass production, essential oil yield, and quality of peppermint (*Mentha piperita* L.). J. Agric. Food Chem. 53: 4143-148.
- Sağır ZO, Carikci S, Kilic T, Goren, AC, 2017. Metabolic profile and biological activity of *Sideritis brevibracteata* PH Davis endemic to Turkey. Int. J. Food Prop. 20 (12):2994-3005.
- Sárosi SZ, Sipos L, Kókai Z, Pluhár ZS, Szilvássy B, Novák I, 2013. Effect of different drying techniques on the aroma profile of *Thymus vulgaris* analyzed by GC-MS and sensory profile method. Ind. Crops Prod. 46: 210-216.
- Schwob I, Bessiere JM, Viano J, 2004. Composition of the essential oils of *Hypericum perforatum* L. from southeastern France. Comple Rendus Biologies 325, 781-785.
- Skoc'ibušić M, Bezic' N, 2004. Phytochemical analysis and in vitro antimicrobial activity of two *Satureja* species essential oils. Phytotherapy Research, 18, 967-970.
- Silic C, 1979. Monografija rodova Satureja L., Calamintha Mill., Micromeria Benthams, Acinos Mill. Clinopodium L. Zemaljski Muzej Bosnei Hercegovine, Sarajevo, 440 pp
- Smith R, Caswell D, Carriere A, Zielke B, 1996. Variation in the ginsenoside content of American ginseng, *Panax quinquefolius* L. roots. Can. J. Bot., 74: 1616-1620.
- Soysal İ, 1993. Biometrinin Temel Prensipleri. T.Ü.Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No:95, 155 s, Tekirdağ.
- Tümen G, Kirimer N, Ermin N, Baser, KHC, 1998. The essential oil of *Satureja cuneifolia*. Planta Medica, 64, 81-83.
- Yaylı, B, Tosun, G, Karakşe M, Renda G, Yaylı N, 2014. SPME/GC-MS Analysis of Volatile Organic Compounds from three Lamiaceae Species (*Nepeta conferta* Hedge & Lamond, *Origanum onites* L. and *Satureja cuneifolia* Ten.) Growing in Turkey. Asian Journal of Chemistry Vol. 26, (9): 2541-2544.

Türkiye’de Rüzgâr Erozyonuna Bağlı Toprak Kayıplarının Konumsal ve Zamansal Değişiminin Tahmin Edilmesi

Kenan İNCE^{1*}, Reşat AKGÖZ², Günay ERPUL²

ÖZET: Küresel ısınma ve iklim değişikliğine bağlı olarak kuraklığın ciddi bir arazi tahribatına neden olduğu bölgelerde, Sürdürülebilir Toprak Yönetimi (STY) ve Sürdürülebilir Arazi Yönetiminin (SAY) etkin bir şekilde uygulanamaması durumunda, rüzgâr erozyonunun etki alanını ve şiddetini giderek artırması beklenmektedir. Bu kapsamda farklı konumsal ve zamansal ölçeklerde model tabanlı rüzgâr erozyonu tehlikesi tahmin haritalarının üretilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma ile rüzgâr erozyonu dinamikleri, kurak ve yarı kurak havzalar temelinde ulusal ölçekte değerlendirilerek karar vericiler için daha somut bir planlama veri tabanı olarak kullanıma hazır hale getirilmiş ve çok daha küçük alan ölçeğinde çalışma yapan araştırmacılar için de önemli bir uygulama althığı olarak kullanıma sunulmuştur. Ulusal ölçekte rüzgâr erozyonunun tahmin edilebilmesi için kapsamlı, dinamik ve güncellenebilir veri kümeleri toplanmış ve Yenilenmiş Rüzgâr Erozyonu Eşitliği (Revised Wind Erosion Equation [RWEQ]) kullanılarak bir tahmin sistemi inşa edilmiştir. RWEQ modeline ait ana parametreler ve bunlara bağlı alt bileşenler matematiksel olarak analiz edilmiş ve Türkiye ölçeğinde rüzgâr erozyonu sonucu taşınan sediment miktarı ve rüzgâr erozyonunun etkilediği alanlara ait ara sonuçlar başarıyla üretilmiştir. Böylece aylık ve yıllık toprak kayıplarını tahmin etmek için 30mx30m mekânsal çözünürlükle üretilen model sonuçları yardımıyla STY ve SAY uygulamalarının stratejik olarak önceliklendirileceği alanlar belirli istatistiksel değişim aralığı içerisinde belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rüzgâr Erozyonu, RWEQ Modeli, Zamansal ve Mekânsal Analiz

Predicting Spatial and Temporal Changes in Soil Loss by Wind Erosion in Turkey

ABSTRACT: In areas where drought has caused serious land degradation due to global warming and climate change, the inability to effectively implement the Sustainable Soil Management (SSM) and the Sustainable Land Management (SLM) is very likely to result in increased impact and intensity of wind erosion. In this context, the production of model-based estimation maps for wind erosion hazard at different spatial and temporal scales are more important. With this study, by assessing the wind erosion dynamics at a national scale on the basis of arid and semi-arid basins, a more concrete planning database for decision makers was prepared, readily available as an applicative map layer as well for the researchers working at a much smaller scales. For estimating wind erosion at the national scale, comprehensive, dynamic and updatable data sets were collected and a predictive system was constructed by using the Revised Wind Erosion Equation (RWEQ). The principal parameters and related sub-components of the RWEQ model were analyzed mathematically; and the amount of sediment transported by the wind erosion processes and interim results for the areas affected by the wind erosion were successfully predicted and produced at the national scale in Turkey, respectively. Thus, by means of using the model results designed to produce 30mx30m spatial resolution to estimate the monthly and annual soil losses, the potential areas where the SSM and SLM applications would be strategically prioritized were determined within a certain statistical change interval.

Keywords: Wind Erosion, RWEQ Model, Temporal and Spatial Analysis

¹ Kenan İNCE (Orcid ID: 0000-0002-7555-0248), T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü, Ankara,

² Reşat AKGÖZ (Orcid ID: 0000-0002-4618-4103), Günay ERPUL (Orcid ID: 0000-0002-3797-6969), Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ankara

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Kenan İNCE, e-mail: kenan.ince@tarimorman.gov.tr

GİRİŞ

Yapılan çalışmalara göre dünya genelinde 432.2 milyon ha’lık bir alanın rüzgâr erozyonu tehlikesi ile karşı karşıya olduğu ve bu alanların kıtalara, iklim koşullarına vb. göre farklılık gösterdiği belirtilmektedir (Zobeck ve ark., 2014).

Avrupa Birliğine üye 28 ülke için yürütülen rüzgâr erozyonu çalışmalarına göre ise ekilebilir tarım alanlarının %9.70’nin orta ve yüksek derecede rüzgâr erozyonundan etkilendiği ortaya konulmuştur (Borrelli ve ark., 2016).

Saha ölçümleri ve gözlemlere bağlı olarak yürütülen çalışmalara göre de, Türkiye’de hafiften çok şiddetliye kadar değişen oranlarda yaklaşık 500 bin ha alanda rüzgâr erozyonunun yaşandığı ifade edilmiştir. Bu alanın da yaklaşık %70’inin Konya ili sınırları içerisinde olduğu belirtilmiştir (Acar ve Dursun., 2010). Diğer bir çalışmaya göre ise, sadece Karapınar’da 100 bin ha alanın rüzgâr erozyonundan etkilendiği belirtilmiştir (Okur, 2010).

Türkiye’de elde edilen değerler ortalama olarak verilmekte ve herhangi bir yöntem veya modele dayalı olarak alt havza, havza veya bölge ölçeğinde konumsal dağılıma ait ayrıntılı bir bilgi sunamamaktadır. Yine rüzgâr erozyonunun yıl-ıç ve yıllar-arası konumsal ve zamansal dağılımı konusunda birkaç çalışma dışında (Başaran ve ark., 2017), pek fazla bir istatistik bulunmamaktadır.

Olası erozyon tehditlerinin doğru senaryolar altında tahmin edilmesi, hem belirli istatistiklerin üretilmesi hem de koruyucu Sürdürülebilir Toprak Yönetimi (STY) ve Sürdürülebilir Arazi Yönetimi (SAY) uygulamaları açısından önemli görülmektedir. İyi uygulamaların etkinlikle yaygınlaştırılması için yapılacak değerlendirmelerin noktasal değil de bölgesel veya ülke ölçeğinde gerçekleştirilmesi ayrıca önem taşımaktadır.

Gıda güvenliği ile çok yakından alakalı olarak başta tarım alanları olmak üzere, Türkiye’de iklim değişimi sonucu kuraklık tehlikesinin arttığı ve buna paralel biçimde rüzgâr erozyonu

şiddetinin ve etkilediği alan miktarının da arttığı yakın dönemde gözlenmektedir. Bu maksatla ulusal ölçekte rüzgâr erozyonu sonucu taşınan sediment miktarının model tabanlı olarak izleme ve değerlendirmesine yönelik eksikliğin giderilmesi amacıyla, Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü (ÇEMGM) tarafından RWEQ model yapısını (Fryrear ve ark., 2000) esas alan izleme ve değerlendirme çalışmaları 2016 yılında başlatılmıştır. Böylece, Türkiye’de rüzgâr erozyonu potansiyeline sahip alanlar ile rüzgâr erozyonuna maruz kalan alanların dinamik bir sistemle tespit edilmesi mümkün bir hale gelmiştir. Elde edilecek sonuçlar yardımıyla, bu alanlarda alınacak önlemlerin belirlenmesinde ilgili planlayıcı devlet kuruluşlarınca da kullanılmak üzere sürekli güncellenebilir bir doğal kaynak veri tabanı oluşturulmuştur.

Bu çalışmada ana havzalar, alt havzalar ve mikro havzalar ölçeğinde, bir model hesaplama ve tahmin yöntemine dayalı rüzgâr erozyonu tehlikesinin hem konumsal hem de zamansal dağılımı belirli istatistiksel değişim aralığı ile harita yüzeyleri şeklinde üretilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Ulusal Dinamik Rüzgâr Erozyonu Modeli ve İzleme Sistemi (UDREMİS), ülkesel düzeyden mikro havza ölçeğine kadar değişen boyutlarda, rüzgâr erozyonunun şiddeti ve etkilediği alan miktarı üzerinde zamansal izleme ve değerlendirme yapmaktadır.

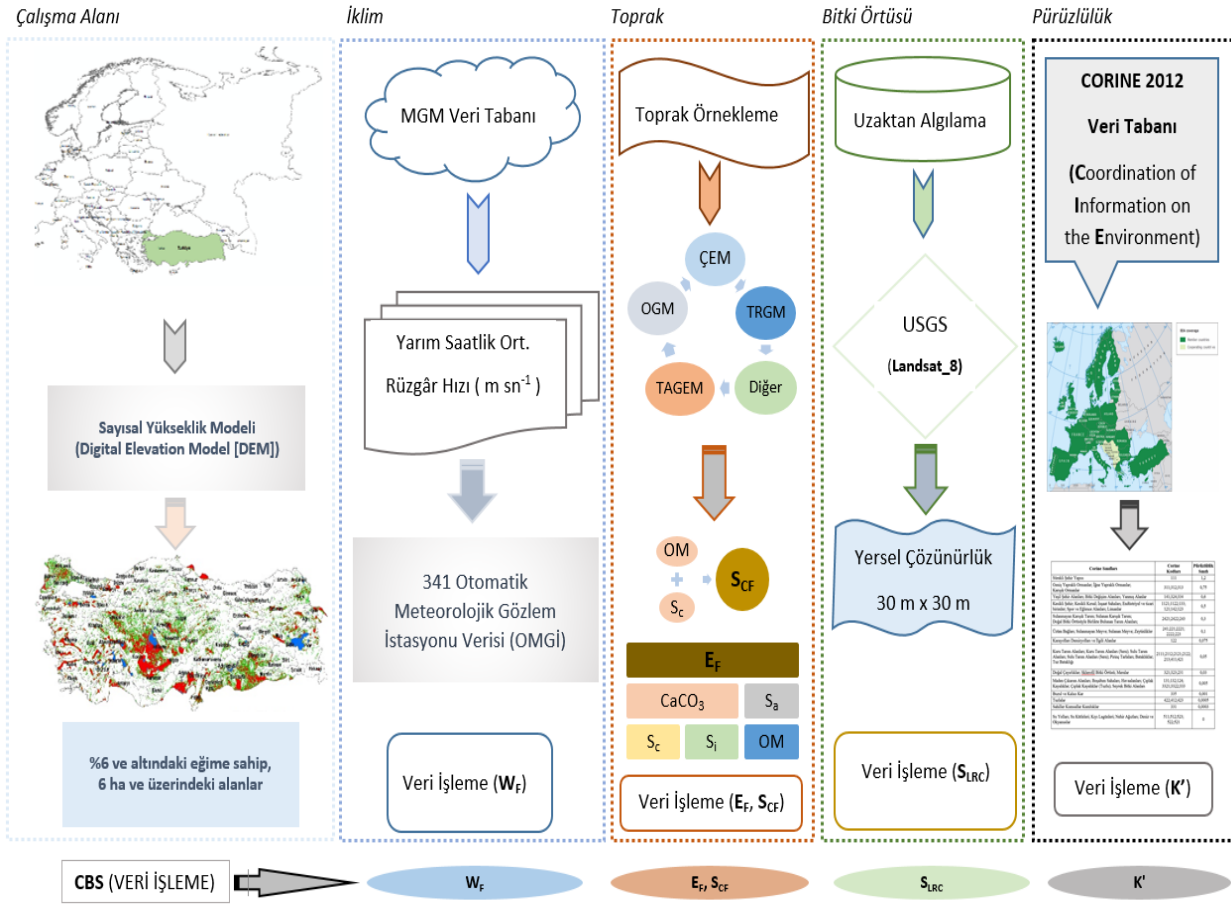
Çalışma Alanı

Türkiye’de düz ve düze-yakın yaklaşık 17 milyon ha alan model tabanlı olarak rüzgâr erozyonu izleme ve değerlendirme analizleri için çalışılmıştır (İnce ve ark., 2018). Ayrıca, bu alanlardaki ortalama işletme büyüklüğü (Boztoprak, 2015) için ≥ 6 hektarlık bir alan en küçük planlama birimi olarak kabul edilmiştir.

Yenilenmiş Rüzgâr Erozyonu Eşitliği Modeli (RWEQ)

RWEQ rüzgâr erozyon modeli, dört ana parametre ve ilişkili alt parametreleri

hesaplayarak birim alandan taşınan potansiyel sediment miktarını ($\text{kg m}^{-2} \text{yıl}^{-1}$) tahmin etmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. RWEQ modeli ana parametrelerine ait veri tabanları

RWEQ modeli, diğer taşınma eşitliklerinde olduğu gibi, ya sürtünme hızının küpünü ya da referans yükseklikteki rüzgâr hızının küpünü kullanmaktadır. Eşik rüzgâr hızlarını hesaplamak ve tanımlamak için de 2 m yükseklikteki 5 m s^{-1} değerindeki bir rüzgâr hızını, model eşik rüzgâr hızı olarak kabul etmektedir (İnce, 2017; İnce ve ark., 2018). Bu çalışmada Eşitlik 1., 2., 3. ve 4. (Borrelli ve ark., 2016) RWEQ hesaplamalarında temel altlık olarak kullanılmıştır (Şekil 2).

$$Q_x = Q_{\max} \left[1 - e^{-\left(\frac{x}{s}\right)^2} \right] \quad [1]$$

Burada Q_x , x Mesafesinde Toplam Taşınan (kg m^{-1}); Q_{\max} , Maksimum Taşıma Kapasitesi (kg m^{-1}); x, Alanın aşınmaz kenarından rüzgâr

erozyonuna olan uzaklığı (m) ve s, Maksimum taşıma kapasitesinin %63'üne ulaşma noktası, kritik alan uzunluğudur (m).

$$S_L = \frac{2x}{s^2} Q_{\max} e^{-\left(\frac{x}{s}\right)^2} \quad [2]$$

$$Q_{\max} = 109.8 (W_F * E_F * S_{CF} * K' * S_{LRC}) \quad [3]$$

$$s = 150.71 (W_F * E_F * S_{CF} * K' * S_{LRC})^{-0.3711} \quad [4]$$

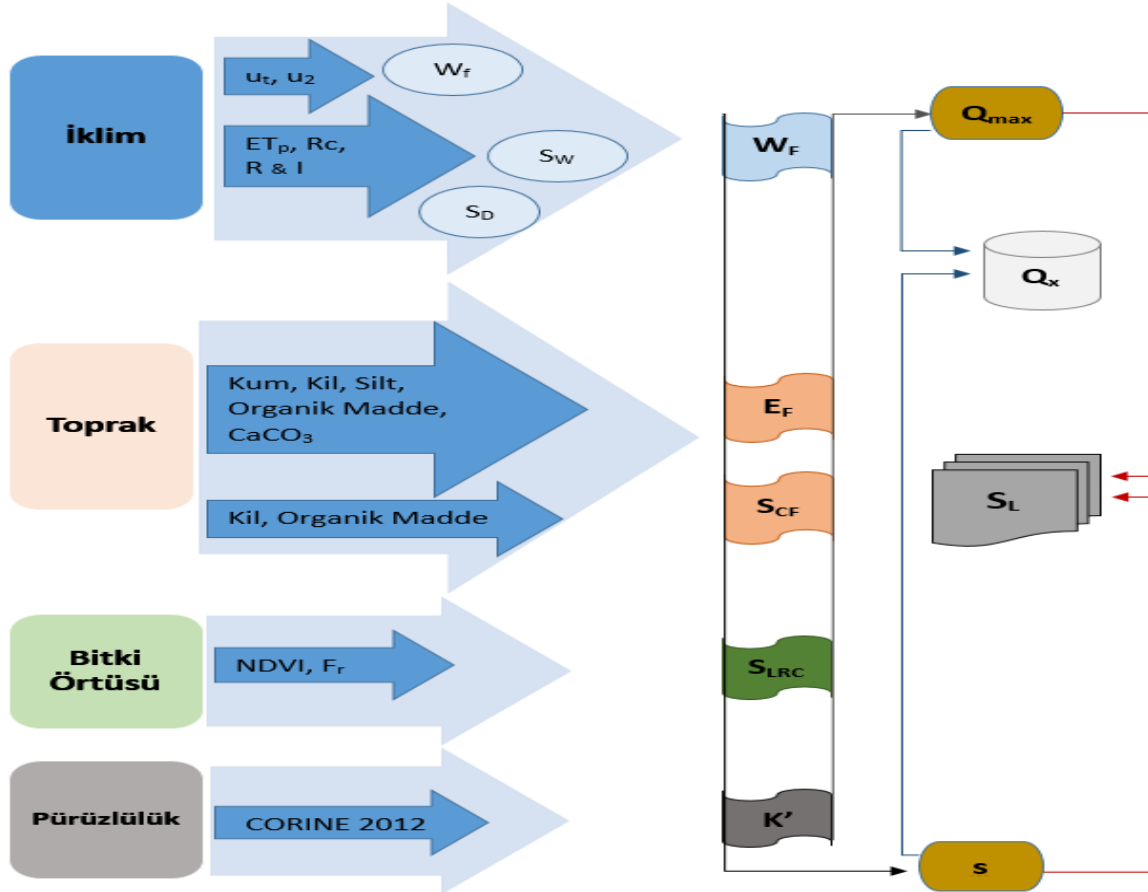
Burada S_L , Toprak Kaybı (kg m^{-2}); W_F , Rüzgâr Erozyonu İklim Faktörü; E_F , Toprağın Rüzgâr Erozyonuna Duyarlılık Faktörü; S_{CF} , Rüzgâr Erozyonu Toprak Kabuklanma Faktörü; K' , Toprak Pürüzlülüğü Faktörü ve S_{LRC} , Bileşke Ürün Faktörünü ifade etmektedir.

RWEQ Modeli Ana ve Alt Parametrelerinin Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi

RWEQ modeli için gerekli ana parametrelerden iklime ait olan Rüzgâr Erozyonu İklim Faktörü (W_F , kg m^{-1}) tüm Türkiye’de farklı noktalarda konumlandırılmış ve uzun yıllar veri

seti olarak değerlendirilebilecek 332 adet Otomatik Meteorolojik Gözlem İstasyonuna (OMGİ) ait yarım saatlik ortalama rüzgâr hızlarından elde edilmiştir (Eşitlik 5.).

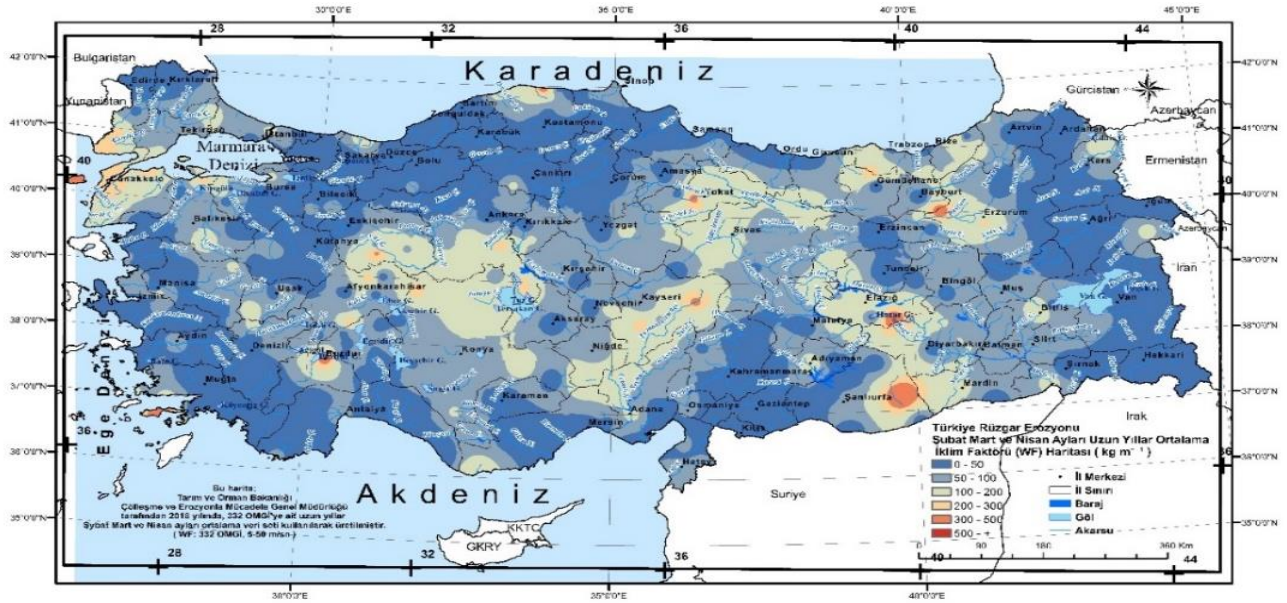
$$W_F = \frac{\sum_{i=1}^N U_2(U_2 - U_t)^2 \times N_d \rho}{N \times g} \times S_W \times S_D \quad [5]$$



Şekil 2. RWEQ model yapısı ana ve alt parametreleri ile eşitlik hesaplamaları akış şeması (Fryrear ve ark., 1998; Youssef ve ark., 2012)

Burada u_2 , 2 m Yükseklikteki Rüzgâr Hızı (m s^{-1}); u_t , 2 m Yükseklikteki Eşik Rüzgâr Hızı (m s^{-1}); N , Rüzgâr Hız Gözlemlerinin Sayısı; N_d , İlgili Zaman Aralığındaki Günlerin Sayısı; ρ , Hava Yoğunluğu (kg m^{-3}); g , Yerçekimi İvmesi (m s^{-2}); S_w , Toprak Islaklığı (birimsiz) ve S_D , Kar Örtüsü Faktörünü ifade etmektedir.

RWEQ modeli esas alınarak yürütülen çalışmalarda W_F 'ye bağlı olarak toprak kayıplarının Şubat, Mart ve Nisan aylarında zirvede olduğu ve ilkbaharla birlikte aylık toprak kaybı değerlerinin bitki örtüsüne bağlı olarak düştüğü ortaya konulmuştur (İnce ve ark., 2018).



Şekil 3. Türkiye uzun yıllar şubat-mart-nisan ayları ortalama W_F (kg m^{-1}) haritası

Ay bazında ayrı ayrı değerlendirme yapılabilmesinin yanında bu çalışmada W_F faktörünün aylık ortalama en yüksek değerlere sahip olduğu uzun yıllar Şubat, Mart ve Nisan ayları ortalama verileri kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3).

Toprağın Rüzgâr Erozyonuna Duyarlılık Faktörü (E_F) ile yine toprak faktörü içerisinde

değerlendirilen Rüzgâr Erozyonu Toprak Kabuklanma Faktörü (S_{CF})’nin hesaplanmasında farklı kurum ve kuruluşlar tarafından elde edilmiş koordinatlı, noktasal 14 801 toprak yüzey örneklemelerine ait veri kümesi kullanılmıştır (Çizelge1) (İnce ve ark., 2019).

Çizelge 1. Türkiye topraklarının E_F ve S_{CF} değerlerine ait korelasyon sonuçları karşılaştırma çizelgesi (İnce ve ark., 2019)

Korelasyon	E_F Hesaplanan- E_F IDW	E_F Hesaplanan- E_F Kriking	S_{CF} Hesaplanan- S_{CF} IDW	S_{CF} Hesaplanan- S_{CF} Kriking
Pearson	0.558	0.561	0.458	0.467
Spearman	0.551	0.554	0.510	0.507
RMSE	0.110	0.109	0.172	0.166

Rüzgâr Erozyonu Bitki Örtüsü Faktörünün (S_{LRC}) belirlenmesi için USGS (United States Geological Survey) tarafından 2016 yılında üretilen, 30mx30m mekânsal ve 16 gün zamansal çözünürlüğe sahip Landsat_8 uydu görüntüleri kullanılarak bitki örtüsü kapalılığına bağlı toprak kayıpları oranı belirlenmiştir.

İlgili yıla ait uydu görüntüleri değerlendirilerek sırasıyla Normalize Edilmiş Fark Bitki Örtüsü İndeksleri (Normalized Difference Vegetation Index [NDVI]), vejetasyon (Fr) ve toprak kayıpları oranı (S_{LRC}) (%)

belirlenmiştir. Elde edilen uydu görüntülerinden gerekli bantlar kullanılarak ilk aşamada NDVI Eşitlik 6. ya göre elde edilmiştir.

$$NDVI = \frac{(\text{Yakın Kızıl Ötesi} - \text{Kırmızı})}{(\text{Yakın Kızıl Ötesi} + \text{Kırmızı})} \quad [6]$$

Ardından hesaplanan NDVI değerleri kullanılarak, Gillies ve ark., (1997) tarafından geliştirilen (Nathaniel ve Robert, 2003) ve her bir piksel içinde gözlenen vejetasyon oranı (Fr) (%) Eşitlik 7. e göre hesaplanmıştır.

$$Fr = \left(\frac{NDVI - NDVI_s}{NDVI_v - NDVI_s} \right)^2 \quad [7]$$

Burada Fr, Vejetasyon Oranı (%); NDVIs, Ham Toprak Yüzeyi; NDVIv, Bitki Örtüsünü ifade etmektedir.

S_{LRC} faktörünün belirlenmesinde ise, Fryrear ve ark., (2000) tarafından bildirilen Eşitlik 8. dikkate alınarak bitki örtüsüne bağlı toprak kayıpları oranı (S_{LRC}) (%) belirlenmiştir.

$$S_{LRC} = e^{-5.614(Fr^{0.7366})} \quad [8]$$

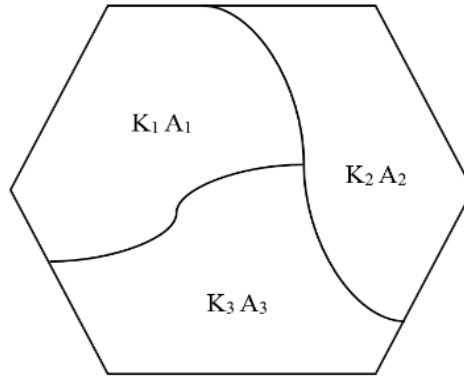
Burada S_{LRC} , Bitki Örtüsüne Bağlı Toprak Kayıpları Oranı (%); Fr, Vejetasyon Oranını (%) ifade etmektedir.

Son olarak, RWEQ modeli için gerekli olan Arazi Pürüzlülük Faktörünün (K') belirlenmesinde ulusal ölçekte ulaşılabilir veri kaynağı olarak değerlendirilen CORINE (COoRdinate INformation on the Environment) 2012 verisi esas alınmıştır. Buna göre en küçük planlama birimi olan 25 ha için, 44 farklı arazi

kullanımında belirlenmiş 14 farklı arazi pürüzlülük katsayı verileri esas alınmıştır (Anonim, 2018). Pürüzlülük katsayısı belirlenirken Eşitlik 9. yardımıyla her bir 25 ha’lık altıgen alanı içinde bulunan farklı arazi kullanım alanları, büyüklüklerine göre ağırlıklı olarak hesaplanmış ve tüm altıgenlere ait tek bir pürüzlülük katsayı değeri elde edilmiştir (Şekil 4).

$$q = \frac{\sum_{i=1}^n K_i A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad [9]$$

Burada q, Ağırlıklı Pürüzlülük Katsayısı; K, Uygulama Alanındaki Pürüzlülük Katsayısı ve A, Uygulama Alanının Büyüklüğünü (ha) ifade etmektedir. $i=1..n$ ise uygulama alanı içerisindeki emsallerin dikkate alındığı alan büyüklüklerinin sayısını ifade etmektedir.



Şekil 4. RWEQ modeli pürüzlülük katsayısının belirlenmesinde kullanılan altıgen yaklaşım şeması

Bu çalışmada tüm Türkiye’de rüzgâr erozyonu sonucu taşınan sediment miktarının hesaplanabilmesi için gerekli olan ve alanın aşınmaz kenarından rüzgâr erozyonuna olan uzaklığını (m) ifade eden x değeri 100 m alınmıştır (Fryrear ve ark., 1999).

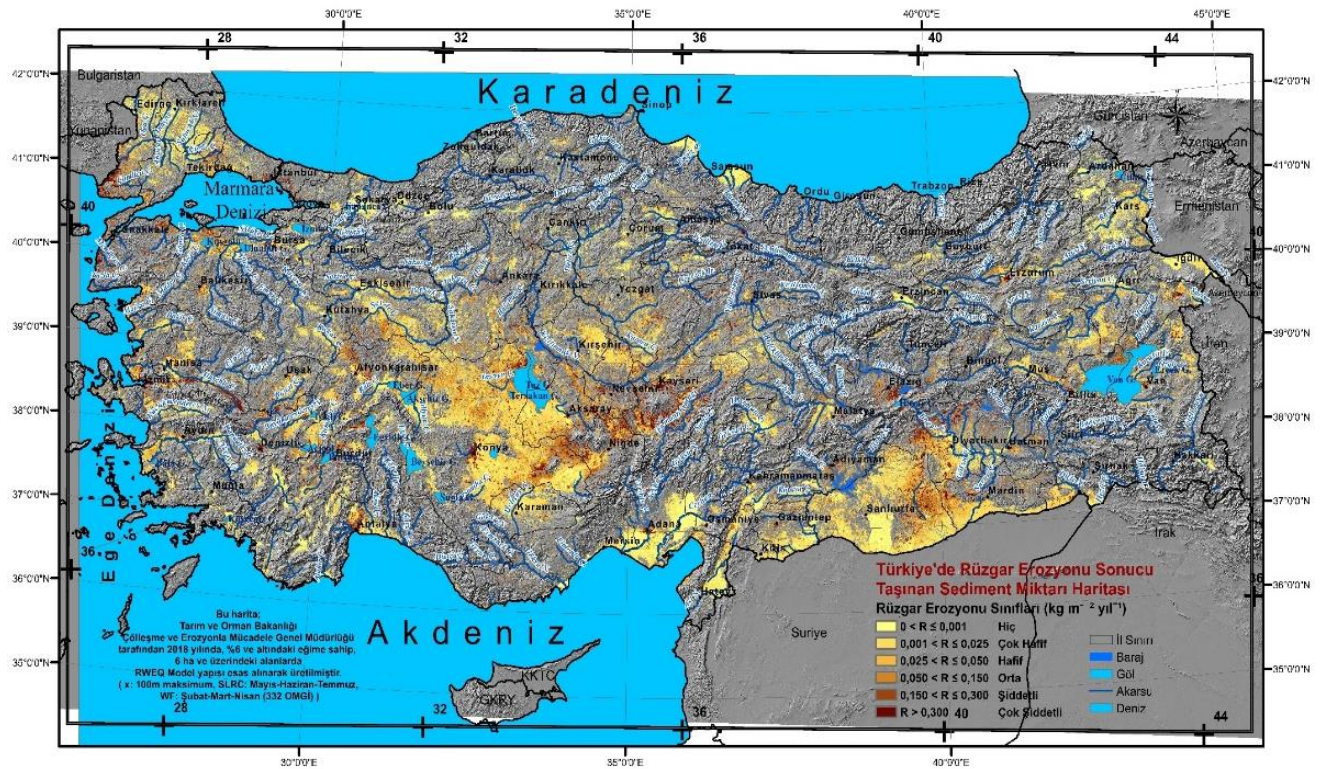
BULGULAR VE TARTIŞMA

UDREMİS yazılımı RWEQ eşitlikleri ile yapılan hesaplamalar ve değerlendirmeler sonucunda, Türkiye’de Rüzgâr Erozyonu Sonucu Taşınan Sediment Miktarı Haritası ($kg\ m^{-2}\ yıl^{-1}$) elde edilmiştir (Şekil 5).

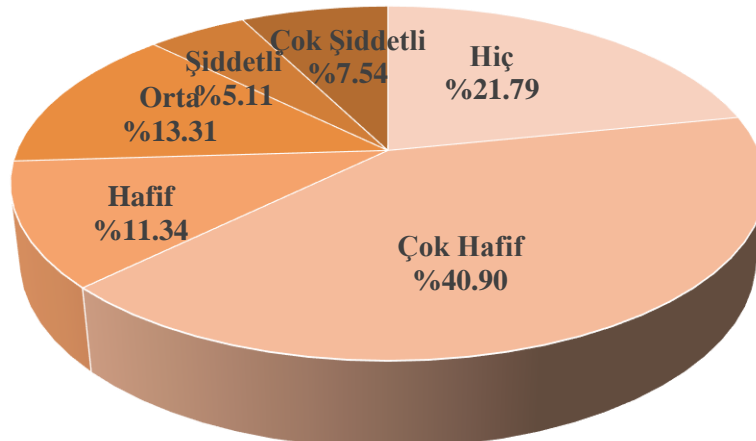
Her ne kadar kullanılan model alt havza, havza, bölge ve ulusal düzeyde değerlendirme olanağı sunsa da, ilk aşamada, tüm değerlendirmeler ülkesel düzeyde ve maksimum taşınabilecek sediment miktarına yönelik gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle hesaplamalarda maksimum değerler elde edilebilmesi için iklim faktörünün ($W_F, kg\ m^{-1}$) zirvede olduğu Şubat, Mart ve Nisan aylarına ait üç aylık bir ortalama değer esas alınmıştır. Yine maksimum taşınan sediment miktarının ortaya konulabilmesi için, Eşitlik 1. de yer alan ve alanın aşınmaz kenarından rüzgâr erozyonuna olan uzaklığını

(m) ifade eden x değerinin maksimum olduğu kabul edilmiştir. Ülkesel düzeyde ilk tahmini sonuçlar üretilirken tüm ülke yüzeyi için bulutluluk oranına bağlı olarak kullanılabilir uydu görüntüleri Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında elde edilebildiği için, bitki örtüsü faktörünün hesaplanmasında bu üç aya ait bütünleşik uydu görüntüsü kullanılmıştır.

Bütün bu yaklaşımlarla elde edilen ve Şekil 5’de gösterilen Türkiye’de Rüzgâr Erozyonu Sonucu Taşınan Sediment Miktarı Haritasına ait sonuçlar geçmiş yıllarda elde edilmiş sonuçlara göre farklılık arz etmektedir. Buna göre topoğrafik açıdan eğiminde etkisiyle Orta Anadolu’nun güneye yakın kısımları ve Güney Doğu Anadolu Bölgesi rüzgâr erozyonu açısından yoğunluklu alanlar olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5. Türkiye’de rüzgâr erozyonu sonucu taşınan sediment miktarı haritası



Şekil 6. Türkiye’de rüzgâr erozyonunun şiddet bakımından yüzde dağılım grafiği

İlk aşama olarak ülkesel düzeyde yapılan mekânsal analizlere göre Şekil 6’da gösterildiği gibi alansal olarak Türkiye’de rüzgâr erozyonu potansiyeline sahip toplam alanın, %7.54’ünde çok şiddetli rüzgâr erozyonunun yaşanabileceği belirlenmiştir.

Türkiye büyük havzaları teker teker incelendiğinde ise, Çizelge 2’de görüldüğü gibi çok şiddetli rüzgâr erozyonuna en çok sahip alanların sırasıyla Dicle-Fırat, Kızılırmak ve Konya havzaları, en az alanların ise sırasıyla Çoruh, Doğu Karadeniz ve Batı Karadeniz havzaları olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2. Ana akarsu havzalarında rüzgâr erozyonu şiddetine bağlı alansal dağılım çizelgesi

Havza Adı / Rüzgâr Erozyonu Şiddeti (kg m ⁻² yıl ⁻¹)	Hiç (0-0.001)	Çok Hafif (0.001-0.025)	Hafif (0.025-0.05)	Orta (0.05-0.150)	Şiddetli (0.15-0.300)	Çok Şiddetli (>0.30)
Akarçay	68 266	121 317	30 343	37 222	16 156	19 947
Antalya	84 555	110 873	21 367	34 190	19 530	30 492
Aras	282 292	310 321	33 328	25 675	11 195	11 564
Asi	72 027	114 180	12 955	20 978	8 092	8 046
Batı Akdeniz	124 530	103 720	11 886	13 719	5 256	7 780
B. Karadeniz	104 090	49 474	8 444	7 760	2 899	3 701
Burdur	15 162	73 513	24 251	30 316	10 622	21 346
B. Menderes	121 550	253 623	89 717	85 369	36 060	51 569
Ceyhan	295 133	202 724	26 056	22 473	9 762	9 432
Çoruh	20 943	33 822	4 844	3 700	1 400	1 808
Dicle-Fırat	635 495	1 740 632	448 925	495 919	188 067	265 259
Doğu Akdeniz	61 122	50 856	13 160	19 809	6 469	6 980
D. Karadeniz	5 476	4 560	1 097	1 578	1 063	3 658
Gediz	52 803	110 979	37 836	51 864	32 182	62 650
Kızılırmak	296 928	668 650	239 262	290 850	115 795	198 444
Konya	332 864	1 108 820	416 047	458 985	151 930	156 253
Kuzey Ege	15 561	75 049	18 799	31 400	20 692	35 644
K. Menderes	43 721	50 480	14 429	23 069	10 876	25 688
Marmara	59 399	122 376	37 828	62 763	37 945	82 496
Meriç	210 017	343 916	69 441	74 307	34 011	47 316
Sakarya	414 099	803 453	243 538	301 827	56 324	70 827
Seyhan	133 903	119 345	30 109	48 770	32 358	72 347
Susurluk	81 241	120 525	35 300	53 249	21 632	33 888
Van Gölü	38 830	127 962	41 809	43 595	21 107	19 484
Yeşilirmak	163 930	189 058	32 423	42 202	24 869	46 140
Σ ALAN (ha)	3 733 949	7 010 240	1 943 208	2 281 601	876 303	1 292 771

Alansal olarak çok şiddetli rüzgâr erozyonunun yaşandığı Dicle-Fırat, Kızılırmak ve Konya havzaları aynı zamanda eğime bağlı olarak rüzgâr erozyonu potansiyeline sahip en büyük havzalar (sırasıyla: 3 774 300 ha, 1 809 93 ha, 2 624 902 ha) olarak da karşımıza çıkmaktadır.

Çok şiddetli rüzgâr erozyonuna sahip (en fazla ve en az alan bakımından) havzalar için RWEQ ana parametreleri Çizelge 3’de ortalama olarak ortaya konulmuştur.

Çizelge 3. Alansal olarak çok şiddetli rüzgâr erozyonuna sahip en büyük ve en küçük havzaların parametre değerlerine ait çizelge

Havza Adı	W_F (Ort.)	E_F (Ort.)	SCF (Ort.)	$SLRC$ (Ort.)	K' (Ort.)
Dicle / Fırat	93.56	0.41	0.11	0.57	0.08
Kızılırmak	76.51	0.40	0.20	0.43	0.09
Konya	86.46	0.32	0.21	0.53	0.07
Çoruh	60.38	0.43	0.15	0.26	0.10
Doğu Karadeniz	60.23	0.46	0.14	0.40	0.28
Batı Karadeniz	28.81	0.44	0.15	0.16	0.21

Çizelge 3’den de açıkça görülebildiği gibi, çok şiddetli rüzgâr erozyonunun yaşandığı en büyük ana akarsu havzalarında W_F etmeninin en küçük havzalara oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Yine rüzgâr erozyonuna karşı yüzey topraklarının direncinin belirlenmesinde önemli bir faktör olan SCF etmeni değerleri incelendiğinde ise en fazla alana sahip havzalarda daha fazla olduğu ortaya konulmuştur. Rüzgâr erozyonunda belirleyici ana parametrelerden bir diğeri olan $SLRC$ etmeni göz önüne alındığında, en fazla alana sahip havzaların çok daha fazla duyarlı olduğu görülmektedir. Gerçekleştirilen bu detaylı analizlerden de görülebildiği gibi, çok şiddetli rüzgâr erozyonuna sahip havzalarda, alansal olarak miktarın fazla olması W_F ve $SLRC$ etmenlerine bağlı olarak açıklanabilir.

Doğal kaynak planlamasında yürütülecek stratejiye göre öncelikle çok şiddetli ve şiddetli rüzgâr erozyonu alanlarında gerekli önlemlerin alınabilmesi bakımından elde edilen sonuçlar yol gösterici niteliktedir. Ancak, erozyon sonucu izin verilebilir toprak kaybı tolerans değerleri su ve rüzgâr erozyonu için farklılık gösterebilir. Bu farklılık ana materyalin ayrışma hızı, bölgenin yağış ve sıcaklık ortalamaları ile erozyona maruz kalan toprağın derinliğine bağlı olarak azalabilir veya artabilir. Yürütülen bu çalışmada ülkemiz için rüzgâr erozyonu sonucu izin verilebilir toprak kaybı tolerans değerleri, Avrupa değerleri de esas alınarak 3 ton ha⁻¹ yıl⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ancak ülkemizde rüzgâr erozyonunun kurak ve yarı kurak iklim bölgelerinin aeolian süreçlerinden birisi olmasına bağlı olarak toprak oluşum hızı yavaştır. Yine hızlandırılmış erozyon sonucu -eğimin düz ve

düze yakın (%0-2) olduğu alanlarda- söz konusu alanlar sığ toprak derinliğine sahiptir. Bu nedenle izin verilebilir rakamın daha düşük düzeyde tutulup alınacak mühendislik önlemlerinin bu rakama göre planlanması daha doğru olacaktır.

SONUÇ

Bu çalışma, rüzgâr erozyonu potansiyelini büyük ölçekte ülke genelinde değerlendirmek için UA ve CBS’nin etkin bir bileşkesi ile deneye dayalı yapılandırılan RWEQ modeli esas alınarak hazırlanmıştır. Neticede, RWEQ rüzgâr erozyonu tahmin modeli, Türkiye için yeni bir ulusal ölçekli rüzgâr erozyonu modeli oluşturmak ve sonuçlarını değerlendirmek için yersel ölçümler, gözlemler ve alan ölçekli model çalışmaları ile bütünleşik yapıda uygulanabilecek bir sistem mimarisine sahip olarak tasarlanmıştır. İnşa edilen RWEQ model sistemi ile birlikte Türkiye’de, ekilebilir araziler başta olmak üzere rüzgâr erozyonunun "nerede" ve "hangi oranda" olduğu sorularına cevap vermek tahmini olarak mümkün hale gelmiştir.

Yapılan çalışma, oldukça karmaşık dinamiklere sahip rüzgâr erozyonu olgusunu, karar vericiler ve planlayıcılar için daha somut hale getirmek adına önemli bir adımdır. Ayrıca yakın bir zaman diliminde, hali hazırda ayrıntılı ölçeklerde -örneğin parsel tabanlı yersel ölçümler- yürütülmekte olan, çalışmalar, projeler ve programlar yardımıyla RWEQ model sonuçlarının ayarlama-ölçüleme ve doğrulama çalışmaları da kurulu sisteme dâhil edilecektir. Böylece RWEQ model sonuçlarının hassasiyetinin artırılmasıyla birlikte ulusal ölçekte rüzgâr erozyonu sonucu taşınan sediment

miktarı ve rüzgâr erozyonu potansiyeline sahip alanlar gerçeğe yakın bir şekilde ortaya konularak yıllara sâri izlenimleri gerçekleştirilebilecek ve sürdürülebilir doğal kaynak planlamasında veri althığı olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Acar R ve Dursun S, 2010. Vegetative Methods to Prevent Wind Erosion in Central Anatolia Region Int. J. of Sustainable Water & Environmental Systems, Volume 1, No. 1 25-28.
- Anonim., 2018. Roughness Length Classification of Corine Land Cover Classes, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.608.2707&rep=rep1&type=pdf> (Erişim Tarihi: 04.09.2018).
- Basaran M, Uzun O, Erpul G, 2017a. Evaluation of Field Performance of BEST Aeolian Sediment Catcher in Sandy-loam Soil of Arid Zone of Turkey", Soil And Water Research, vol.12, pp.96-105.
- Borrelli P, Lugato E, Montanarella L, Panagos P, 2016. A New Assessment of Soil Loss Due To Wind Erosion in European Agricultural Soils Using a Quantitative Spatially Distributed Modelling Approach 28: 335-344.
- Boztoprak T, 2015. Kamulaştırmanın Parsel Sayısı ve Ortalama Parsel Büyüklüğüne Etkisi. S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., c.3, s.2, 2015 Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech., v.3, n.2.
- Fryrear DW, Bilbro JD, Saleh A, Schomberg H, Stout JE, Zobeck TM, 2000. RWEQ: improved wind erosion technology. Journal of Soil and Water Conservation 55: 183–189.
- Fryrear DW, Saleh A, Bilbro JD, Schomberg HM, Stout JE, Zobeck TM, 1998. Revised Wind Erosion Equation (RWEQ). Technical Bulletin 1, Southern Plains Area Cropping Systems Research Laboratory, Wind Erosion and Water Conservation Research Unit, USDA-ARS.
- Fryrear DW, Sutherland PL, Davis G, Hardee G, and Dollar M, 1999. Wind Erosion Estimates with RWEQ and WEQ. Pages 760-765.
- Gillies RR, Carlson T, Cui J, Kustas W, Humes K, 1997. A verification of the ‘triangle’ method for obtaining surface soil water content and energy fluxes from remote measurements of the normalized difference vegetation index (NDVI) and surface radiant temperature. Int. J. Remote Sens. 18 (15), 3145–3166.
- İnce K, 2017. Ulusal Ölçekte Rüzgâr Erozyonu Modellemesinde Rüzgâr Hızı ve Rüzgâr Yönü Parametrelerinin Elde Edilmesi. Yayınlanmamış Uzmanlık Tezi. Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü, Ankara.
- İnce K, Çelik S, Erpul G, 2019. Determination and Mapping of Wind Erosion Soil Susceptibility Variables at the National Scale in Turkey, Ege Univ. Ziraat Fak. Derg., 56 (1):109-120, DOI:10.20289/zfdergi.455581
- İnce K, Şahin S, Erpul G, 2018. Yenilenmiş Rüzgâr Erozyonu Eşitliği İklim Faktörünün Ulusal Ölçekte Belirlenmesi. Toprak Su Dergisi 7/2 (Eylül 2018):12-20.
- Okur O, 2010. Karapınar (Konya) Tarihsel Çölleşme Alanı Topraklarının Uzun Süreçte Badem-Akasya Altındaki Kalite Değişimleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Youssef F, Visser S, Karssenberg D, Bruggeman A, Erpul G, 2012. Calibration of RWEQ in a patchy landscape; a first step towards a regional scale wind erosion model. Aeolian Research 3: 467–476.
- Zobeck T.M, Van Pelt R.S, 2014. Wind Erosion. USDA Agricultural Research Service. Lincoln, Nebraska. Publications from USDAARS/UNL Faculty. Paper 1409, 209-227.

Iğdır Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi Deneme Alanı Toprak Özelliklerinin Yersel Değişim Paternlerinin Jeostatistiksel Yöntemlerle Belirlenmesi

Serdar SARI^{1*}, Ekrem Lütfi AKSAKAL², Taşkın ÖZTAŞ²

ÖZET: Toprak özelliklerinin mekânsal değişim desenlerinin belirlenmesi sürdürülebilir toprak yönetim stratejilerinin geliştirilebilmesi için önemlidir. Bu çalışma, Iğdır Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi Deneme Alanı topraklarının fiziksel ve kimyasal toprak özelliklerinin yersel değişimlerinin jeostatistiksel yöntemlerle belirlenmesi ve dağılım paternlerinin haritalanarak değerlendirilmesi amacıyla yürütülmüştür. Çalışma alanı yaklaşık 10 ha olup 50x60 m’de K-G ve D-B yönlerinde oluşturulan gridlerin kesişim noktalarından 0-20 cm derinlikten 35 noktadan bozulmamış ve bozulmuş toprak örneği alınmıştır. Bozulmamış örneklerde hacim ağırlığı ve hidrolik iletkenlik belirlenirken, bozulmuş toprak örneklerinden tekstür, CaCO₃, organik madde, katyon değişim kapasitesi (KDK), değişebilir katyonlar, elektriksel iletkenlik (EC), toprak reaksiyonu (pH) ve değişebilir sodyum yüzdesi (ESP) değerleri belirlenmiştir. Toprak özelliklerinin yersel değişkenliklerini için semivariogram analizi uygulanmış ve Kriging analizi yapılarak haritalar oluşturulmuştur. Toprak özellikleri çok yönlü (isotropic) dağılım göstermiştir. Dağılım haritaları oluşturulmuş, karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Toprak örneklerinin kil içeriğinin %18 ile %39 arasında, kum içeriğinin %20 ile %45 arasında değiştiği, tekstürün killi tın, siltli killi tın ve tın sınıflarında yer aldığı belirlenmiştir. Araştırma alanı topraklarının ortalama olarak CaCO₃ içeriğinin %11.4, organik madde içeriğinin %1.0, P₂O₅ içeriğinin 2.4 kg da⁻¹ ve KDK’sının 25.1 me 100gr⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Alanda tuzluluk ve alkalilik problemi yersel olarak değişmekte olup ortalama pH, EC ve ESP değerleri sırasıyla 8.5, 6.5 mS cm⁻¹ ve %18.8 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Iğdır toprakları, yersel değişkenlik, alkalilik, tuzluluk

Assessment of Spatial Distribution Patterns of Soil Properties at the Experimental Fields of Iğdir University

ABSTRACT: Assessment of spatial distribution patterns of soil properties are important for developing sustainable soil management strategies. The objective of this study was to define spatial variability characteristics of physical and chemical properties of soil at the experimental fields of Iğdir University. The study area with a size of 10 ha was gridded by 50x60 m in the N-S and E-W directions, respectively and totally 35 soil samples (both disturbed and undisturbed) were collected from 0-20 cm soil depth at each intersection of the grid system. Undisturbed soil samples were used for obtaining bulk density and hydraulic conductivity, and disturbed soil samples for texture, CaCO₃, organic matter, cation exchange capacity (CEC), exchangeable cations, electrical conductivity (EC), soil reaction (pH) and exchangeable sodium percentage (ESP) determinations. Semivariogram analysis was performed for defining spatial variability and Kriging analysis was used for interpolation and mapping of measured soil properties. Most of the soil properties showed isotropic distributions. Distribution maps were produced, compared and evaluated. The soils at the experimental fields were mainly medium textured (CL, SiCL and L) with a clay content changing from 18% to 39%, sand content changing from 20% to 45%. On the average, soil samples of the evaluated area were determined CaCO₃ 11.4%, organic matter content 1.0%, P₂O₅ content 2.4 kg da⁻¹, CEC 25.1 me 100gr⁻¹. Spatial distribution patterns indicated that there was salinity and alkalinity problems in local levels. On the average soil pH, EC and ESP were 8.5, 6.5 mS cm⁻¹ and 18.8%, respectively.

Keywords; Iğdir soils, spatial variability, alkalinity, salinity

¹ Serdar SARI (Orcid ID: 0000-0002-9990-7918), Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Iğdır, Türkiye

² Ekrem Lütfi AKSAKAL (Orcid ID: 0000-0002-8910-3190), Taşkın ÖZTAŞ (Orcid ID: 0000-0001-5001-103X), Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Serdar SARI, e-mail: serdar.sari@igdir.edu.tr

GİRİŞ

Toprak; toprak oluş faktörleri ile süreçlerinin kompleks interaksiyonları sonucunda oluşan heterojen ve dinamik bir sistemdir. (Webster, 2000; Júnior ve ark., 2006). Toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri toprak oluş faktörleri ile süreçlerinin ortak etkileri sonucu şekillenmekte ve yine bu faktörler ile süreçlere ve farklı amenajman uygulamalarına bağlı olarak çok kısa mesafelerde ve zaman aralıklarında hem yatay hem de dikey yönde önemli düzeyde değişim gösterebilmektedir (Ryel ve ark., 1996; Strudley ve ark., 2008; Mubarak ve ark., 2010; Some'e ve ark., 2011).

Arazi üzerinde mesafeye bağlı olarak ortaya çıkan toprak değişkenliği devamlı ya da nokta toprak örnekleme ile tahmin edilmektedir. Devamlı örnekleme incelenen toprak özelliğinin çalışma alanının tamamında incelenmesi ile mümkündür. Uydu görüntüleri, hava fotoğrafları ve diğer uzaktan algılama teknikleri devamlı örnekleme yöntemleri arasındadır. Nokta örneklemede ise tüm alanı temsilen daha önceden belirlenmiş yer ve derinlikteki noktalardan alınan toprak örnekleri kullanılmaktadır (Gotway ve ark., 1997).

Bir toprak özelliğinin herhangi bir noktadaki ölçüm değeri onun söz konusu noktadaki yersel konumunun bir fonksiyonudur. Bu durum, toprak özelliklerinin arazide süreklilik gösterdiğini işaret etmektedir. Ancak, topraklarla ilgili çalışmalarda da araştırma sahasının örnekleme esasına göre seçilen noktalarında incelenen özellikleri için kaydedilen ölçüm değerleri esas alınarak söz konusu toprak varlığını temsilen değerlendirilmektedir. Doğal yaklaşımda budur. Çünkü, incelemeye konu olacak toprak özelliğini araştırma sahasının bütün noktalarında ölçmek olanaksızdır. Ancak, toprak gibi heterojen bir yapıya sahip olan varlığın incelenen özellikleri de büyük bir varyasyon göstermektedir. Bu durumda, incelenen özelliğe

ait klasik istatistiksel parametrelerin güven sınırları da daralmaktadır. Klasik istatistik de seçilen temsili noktaların birbirlerinden bağımsız olduğu ve örnek ortalamasının populasyon ortalamasını en iyi şekilde temsil ettiği varsayılmaktadır. Oysa, birbirlerine yakın olarak örneklenen noktaların kendi aralarında daha çok benzer olması olağandır. Yani, ölçülen değerler örnekleme noktaları arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olup mesafeden bağımsız olarak düşünülemezler. Bu nedenle, incelenen özelliklerin değerleri arasında doğal olarak bulunan yersel değişim derecesinin belirlenmesi gerekir. Söz konusu uzaysal bağımlılığın belirlenmesin de jeostatistiksel yöntemler başarıyla uygulanmaktadır (Öztaş, 1995).

Jeostatistiksel yöntemler, maden yataklarındaki değişimlerin tahmin edilmesinde kullanılmak amacıyla Krige ve Matheron tarafından geliştirilmiştir. İlk olarak uygulanmaya başlandığı 1960'lı yılların başından beri jeostatistiksel yöntemler yeraltı suyu hidrolojisi ve hidrojeolojisi, yüzey hidrolojisi, deprem mühendisliği ve sismoloji, kirlilik kontrolü ve jeokimyasal çalışmalar başta olmak üzere birçok alanda uygulanmıştır (Journel ve Huijbregts, 1978; Hohn, 1988). Toprak özelliklerinin mekansal değişim desenlerinin belirlenmesi sürdürülebilir toprak yönetim stratejilerinin geliştirilebilmesi için önemlidir. Jeostatistiksel teknikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik toprak özelliklerinin yersel ve zamansal değişkenliklerini belirlemek için son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yost ve ark., 1982; Yates ve Warrick, 1987; Aiken ve ark., 1991; Rochette ve ark., 1991; Cambardella ve ark., 1994; Imhoff ve ark., 2000; Ersahin, 2003; Sauer ve Meek, 2003; Barik ve ark., 2014).

Bu çalışma da, İğdır Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi deneme alanı toprak özellikleri belirlenmiş ve jeostatistiksel yöntemlerle değerlendirilerek haritalandırılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Çalışma Alanı

Bu çalışma, İğdır Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezine ait Melekli Beldesindeki yaklaşık 10 ha'lık arazide yapılmıştır. Çalışma alanı araştırma maksadıyla denemelerin kurulduğu parsellerden ve tuzluluk probleminin görüldüğü alanlardan oluşmaktadır (Şekil 1).

İğdir Ovası Doğu Anadolu Bölgesi içerisinde, yükseltinin düşük (ortalama rakım 833 m) ve etrafının yüksek dağlarla çevrili olması nedeniyle özel bir mikro klima özelliği göstermektedir. Ovada yazlar sıcak, kışlar ılıman geçmekte olup, en yüksek yağış Mayıs, en düşük yağış ise Ağustos ayında görülmektedir. Ortalama nispi nem %56.9, yıllık yağış 257.2 mm, evaporasyon 1339.4 mm ve ortalama sıcaklık 12.2°C olup en soğuk ay Ocak, en sıcak aylar ise Temmuz ve Ağustos'tur (Anonim, 2017).

Toprak Örnekleme ve Analizler

Çalışma alanının örneklenmesinde grid sistemi kullanılmıştır. Bu amaçla 50×60 m'de oluşturulan gridlerin kesim noktalarından ve yüzeyden (0-20 cm) 35 adet bozulmuş ve bozulmamış toprak örneği alınmıştır. Bozulmuş toprak örnekleri laboratuvar şartlarında kurutulduktan sonra 2 mm'lik elekten geçirilerek analizler için hazırlanmıştır. Bozulmamış toprak örneklerinin kullanıldığı hacim ağırlığının hesaplanmasında kütle/hacim ilişkisi (Grossman

ve Reinsch, 2002) ve hidrolik iletkenliğin tespitinde ise sabit seviyeli permeametre (Reynolds ve Elrick, 2002) yöntemleri kullanılmıştır.

Toprakların tekstürleri Bouyoucus Hidrometre yöntemi ile (Gee ve Bauder, 1986), kireç içerikleri Scheibler kalsimetresi ile volümetrik olarak (Nelson, 1982), organik madde içerikleri Smith-Weldon yöntemiyle (Nelson ve Sommers, 1982), fosfor içerikleri molibdofosforik mavi renk yöntemine göre spektrofotometrede okunarak (Olsen ve Sommers, 1982), pH ve elektriki iletkenlikleri saturasyon macunundan elde edilen ekstraktta pH-elektriki iletkenlik aygıtı ile (Thomas, 1996) belirlenmiştir. Toprakların kation değişim kapasiteleri (KDK) örneklerde sodyum asetatla (1 N, pH=8,2) sodyum adsorpsiyonu sağlandıktan sonra amonyum asetatla (1 N, pH=7,0) ekstrakte edilen solüsyonlarda alev fotometresi ile Na⁺ okuması yapılarak (Rhoades, 1982a), değişebilir kation içerikleri ise amonyum asetatla (1N, pH=7,0) çalkalanıp ekstrakte edildikten sonra Na⁺ ve K⁺ alev fotometresinde okunarak, Ca⁺² ve Mg⁺² ICP-OES ile okunarak tespit edilmiştir (Rhoades, 1982b). Toprakların değişebilir sodyum yüzdesi (ESP), amonyum asetatla belirlenen değişebilir Na⁺ miktarından, saturasyon ekstraktında belirlenen Na⁺ miktarının çıkartılıp KDK'ya oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Sezen, 1995).



Şekil 1. Araştırma alanı genel görünümü ve sınırları

İstatistiksel Değerlendirmeler

Araştırmadan elde edilen tüm verilerin tanımlayıcı istatistikleri (minimum, maksimum, ortalama, standart sapma ve varyasyon katsayısı) SPSS Package v.20.0 (IBM, 2011) kullanılarak belirlenmiştir. Verilerin normal dağılıma uygunluğu Kolmogorov-Smirnov testi ile kontrol edilmiştir. Tüm veriler varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuş, Tukey çoklu karşılaştırma test yöntemi ile karşılaştırılmış ve Pearson korelasyon yöntemi ile parametreler arasındaki korelasyon ilişkileri tanımlanmıştır.

Toprak parametrelerinin uzaysal bağımlılığı semivariogram analizi ile belirlenmiş olup kriging yöntemi ile de dağılım haritaları oluşturulmuştur. Bu işlemler için Netcad GIS 7.6 programının jeostatistik modülü kullanılmıştır. Semivariogramlar aşağıdaki denklem kullanılarak üretilmiştir (Isaaks ve Srivastava, 1989):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

$\gamma(h)$: h mesafesi için semivaryans

h: Örnek çiftleri arasındaki lag mesafesi

N(h): h mesafesi ile ayrılmış örnek çiftleri sayısı

Z(x_i): İncelenen parametrenin i. noktadaki ölçüm değeri

Z(x_{i+h}): İncelenen parametrenin (i+h) noktasındaki ölçüm değeri

Araştırma alanı içerisinde yöneysel değişimlerin olup olmadığını belirlemek amacıyla tüm parametreler için semivariogramlar 0°, 45°, 90° ve 135°'de geliştirilmiştir. Yöneysel semivariogram modellerinin yapısal parametreleri arasında farklılıkların olmadığı belirlenmiş ve yersel değişkenlikleri karakterize etmek için çok yönlü (isotropic) semivariogram modelleri kullanılmıştır. En uygun modellerin seçiminde en küçük kareler toplamı (RSS) ve en yüksek r² dikkate alınmıştır. Seçilen modellerin uygunluğu çapraz doğrulama yapılarak ölçülen değerler ile tahmin edilen değerler arasındaki ilişkinin derecesi (r > 0.70) ile de test edilmiştir. Yersel değişkenliği açıklamak için exponential, Gaussian and spherical semivariogram modelleri en uygun modeller olarak belirlenmiştir.

$$\gamma(h) = C_0 + C [1 - \exp(-h / A_0)] \quad \text{Exponential model} \quad (2)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C [1 - \exp(-h^2 / A_0^2)] \quad \text{Gaussian model} \quad (3)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C \left[1.5 \frac{h}{A_0} - 0.5 \left(\frac{h}{A_0} \right)^3 \right] \quad h \leq A_0 \quad \text{Spherical model} \quad (4)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C \quad h > A_0 \quad \text{Spherical model} \quad (5)$$

$\gamma(h)$: h mesafesi için semivaryans

h: Örnek çiftleri arasındaki lag mesafesi

C₀: Nugget varyans

C: Yapısal varyans

A₀: Etki aralığı

İncelenen toprak özelliklerinin örnekleme yapılmayan noktalardaki tahmini için 1 m aralıklarla aşağıdaki denklem yardımıyla 6 ile 16 ölçüm yapılan noktadaki değerler kullanarak kriging uygulanmıştır. Ölçülen değerler ve krigingden elde edilen değerler kullanılarak toprak özelliklerinin dağılım haritaları elde edilmiştir.

$$Z^*(x_0) = \lambda_i Z(x_i) \quad (6)$$

$Z^*(x_0)$: x_0 bilinmeyen konumdaki parametre

$Z(x_i)$: x_i noktalarında N sayıdaki örneğin ölçüm değeri

λ_i : Ağırlık katsayısı

Exponential, Gaussian ve spherical semivariogram modelleri araştırmada en uygun modeller olarak belirlenmiş olup, araştırma konusu her bir toprak özelliği için belirlenmiş olan modellerin model parametreleri [nugget varyans (C_0), sill varyans (C_0+C), etki aralığı (A_0)] tanımlanmıştır. Nugget varyans, sıfır mesafedeki varyansı ifade etmektedir. Semivariogramda, örnekleme çiftleri arasındaki mesafe arttıkça ($h, 2h, 3h...$) semivaryans değeri de artmakta ve belli bir noktadan sonra az yada çok sabit bir değere ulaşmaktadır. Semivariogram grafiğinin X eksenine paralel konuma geldiği bu noktadaki semivaryans değeri sill varyans, semivariogramın sill varyansını yakaladığı noktadaki X değeri ise etki aralığı olarak adlandırılmakta ve bir değişkenin değerinin yersel olarak diğerinden bağımsız hale geldiği mesafeyi ifade etmektedir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Araştırma alanında incelenmiş olan parametrelerin tanımlayıcı istatistiksel değerleri, semivariogram model ve model parametreleri Çizelge 1.'de verilmiştir.

Bu verilerin incelenmesinde de görüleceği üzere çalışma alanı topraklarının kil, silt ve kum içeriklerine ait minimum değerler sırasıyla %18.1, 30.9 ve 20.0 olarak belirlenirken maksimum değerler sırasıyla %38.8, 47.5 ve 44.7 olarak tespit edilmiştir. Kil, silt ve kum içeriklerine ait standart sapma değerleri sırasıyla 4.4, 3.5, 5.2; varyasyon katsayıları sırasıyla %14.5, 8.4 ve 18.5 olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Çalışma alanından alınan 35 toprak örneğinden 26 tanesinin killi tın, 1 tanesinin siltli killi tın ve 8 tanesinin tın tekstür sınıfında olduğu tespit edilmiştir. Kil içeriği dağılım paterni incelendiğinde kil içeriğinin çalışma alanının doğu ve güneyine doğru arttığı, kum içeriğinin ise kuzeye doğru artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 2; 3; 4).

Wilding (1985) toprak özelliklerindeki değişkenliği varyasyon katsayısına (CV) göre %15'den küçük olanlar az değişken, %15-35 arasında olanlar orta derecede değişken ve %35'den büyük olanlar ise yüksek derecede değişken olarak üç sınıfa ayırmıştır. Bu sınıflamaya göre varyasyon katsayısı %14.5 ve %8.4 olan kil ile siltin az değişkenlik, varyasyon katsayısı %18.5 olan kumun ise orta derecede değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Cambardella ve ark., (1994) toprak özelliklerindeki mekansal bağımlılığı tanımlamak için Nugget/Sill oranını kullanmışlardır. Bu oran değerinin %25'ten küçük olması durumunda yüksek, %25-75 için orta ve %75'ten yüksek olması durumunda ise zayıf mekansal bağımlılığın olduğu ifade edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre kil ile siltin ortada derecede, kumun ise yüksek derecede mekansal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçların CV değerleri ile de genel olarak uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Çalışma alanı toprak özelliklerinin tanımlayıcı istatistikleri, semivariogram model ve model parametreleri

Toprak özellikleri	Değişim aralığı	Min.	Max.	Ort.	Std.	CV (%)	Yersel bağımlılık derecesi ve model*	Nugget (C ₀)	Sill (C ₀ +C)	Nugget/Sill (%)*	Etki aralığı (A ₀) (m)	r ²
Kil (%)	20.7	18.1	38.8	30.4	4.4	14.5	M. Sph.	9.12	34.91	26.12	573.2	0.539
Silt (%)	16.6	30.9	47.5	41.5	3.5	8.4	M. Exp.	4.62	15.39	30.02	326.7	0.358
Kum (%)	24.7	20.0	44.7	28.1	5.2	18.5	S. Gau.	12.60	55.88	22.55	488.3	0.809
CaCO ₃ (%)	3.5	9.4	12.9	11.4	0.9	7.9	S. Gau.	0.001	0.842	0.12	89.2	0.590
OM (%)	1.8	0.2	2.0	1.0	0.4	40.0	S. Sph.	0.0001	0.2122	0.05	85.1	0.237
P ₂ O ₅ (kg da ⁻¹)	4.2	0.4	4.6	2.4	1.0	41.7	S. Sph.	0.001	1.113	0.09	85.1	0.237
KDK (me 100gr ⁻¹)	9.0	19.5	28.5	25.1	2.1	8.4	M. Gau.	2.59	7.32	35.38	393.9	0.676
Na (me 100gr ⁻¹)	44.5	1.1	45.6	7.3	12.0	164.4	S. Sph.	6.60	156.80	4.21	193.2	0.557
K (me 100gr ⁻¹)	2.0	0.7	2.7	1.6	0.4	25.0	S. Sph.	0.0009	0.1988	0.45	167.2	0.778
Ca (me 100gr ⁻¹)	19.6	3.3	22.9	17.4	3.7	21.3	S. Gau.	0.01	13.9	0.07	88.9	0.189
Mg (me 100gr ⁻¹)	10.9	1.0	11.9	6.8	3.0	44.1	S. Sph.	0.25	8.20	3.05	124.9	0.391
Toplam tuz (%)	4.87	0.03	4.9	0.5	1.1	220.0	S. Sph.	0.34	1.377	24.69	179.3	0.324
SuÇözNa (me 100gr ⁻¹)	29.7	0.1	29.8	2.8	6.4	228.6	M. Sph.	11.99	42.33	28.33	176.0	0.332
pH	2.2	8.1	10.3	8.5	0.5	5.9	S. Sph.	0.0425	0.217	19.59	181.5	0.377
EC (mS cm ⁻¹)	67.3	0.5	67.8	6.5	15.2	233.8	M. Sph.	71.2	241.5	29.48	175.8	0.290
ESP (%)	81.0	3.6	84.6	18.8	26.0	138.3	S. Sph.	1.0	756.0	0.13	204.0	0.578
BD (g cm ⁻³)	0.45	1.15	1.60	1.41	0.11	7.8	S. Sph.	0.0008	0.0125	6.40	43.6	0.252
Hİ (cm h ⁻¹)	6.62	0.04	6.66	0.98	1.47	150.0	S. Gau.	0.032	1.977	1.62	12.3	0.166

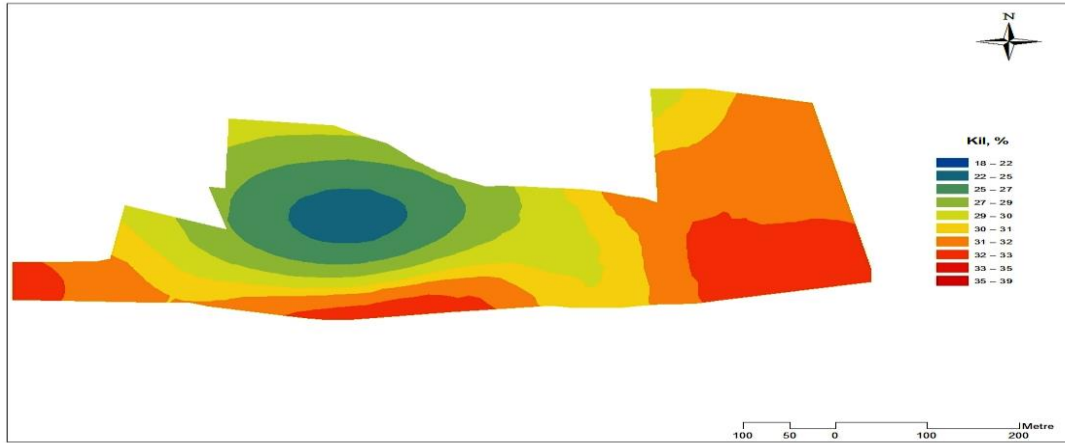
* % nugget = (nugget semivaryans/toplam semivaryans) × 100, S yüksek mekansal ağırlılık (% nugget < 25), M orta derecede mekansal bağımlılık (%nugget 25 ile 75 arasında), W zayıf mekansal bağımlılık (% nugget > 75), Sph. spherical, Exp. Exponential, Gau. Gaussian
OM: Organik madde; KDK: Katyon değişim kapasitesi; SuÇözNa: Suda çözünebilir Na; EC: Elektriksel iletkenlik; ESP: Değişebilir Na yüzdesi; BD: Hacim ağırlığı; Hİ: Hidrolik iletkenlik.

Çizelge 2. Pearson korelasyon matrisi

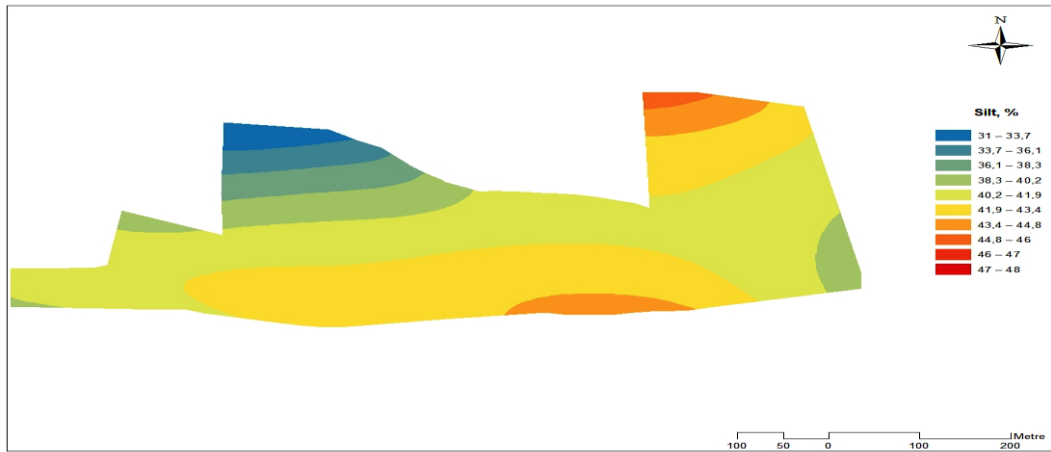
	Kil	Silt	Kum	CaCO ₃	OM	P ₂ O ₅	KDK	Na	K	Ca	Mg	Top.Tuz	SuÇözNa	pH	EC	ESP	BD
Kil	-																
Silt	-.161	-															
Kum	-.744**	-.539**	-														
CaCO ₃	-.331	.295	.082	-													
OM	.210	-.241	-.016	-.347*	-												
P ₂ O ₅	.210	-.241	-.016	-.347*	.986**	-											
KDK	.522**	.234	-.604**	-.406*	.343*	.343*	-										
Na	.196	.149	-.268	.300	-.350*	-.350*	-.301	-									
K	.389*	-.021	-.318	-.089	.155	.155	.158	.484**	-								
Ca	.122	.025	-.121	-.175	.603**	.603**	.337*	-.396*	-.242	-							
Mg	-.095	-.077	.133	-.167	.407*	.406*	.136	-.562**	-.334*	.609**	-						
Tuz	.295	.074	-.302	.162	-.274	-.274	-.291	.939**	.341*	-.301	-.481**	-					
SuÇözNa	.230	.144	-.294	.232	-.327	-.327	-.278	.951**	.368*	-.328	-.488**	.980**	-				
pH	.107	.163	-.201	.381*	-.286	-.286	-.282	.841**	.402*	-.347*	-.404*	.764**	.830**	-			
EC	.286	.073	-.294	.155	-.271	-.270	-.302	.929**	.331	-.297	-.470**	.998**	.983**	.765**	-		
ESP	.125	.125	-.191	.348*	-.350*	-.350*	-.340*	.960**	.539**	-.431**	-.581**	.826**	.829**	.776**	.807**	-	
BD	-.265	.114	.149	-.182	-.086	-.086	-.237	.148	-.016	-.094	-.008	.141	.142	.114	.148	.148	-
Hİ	.182	.019	-.169	.002	.122	.122	.286	-.229	-.197	.234	.021	-.185	-.207	-.219	-.187	-.235	-.453**

** . Korelasyon 0.01 seviyesinde önemlidir.

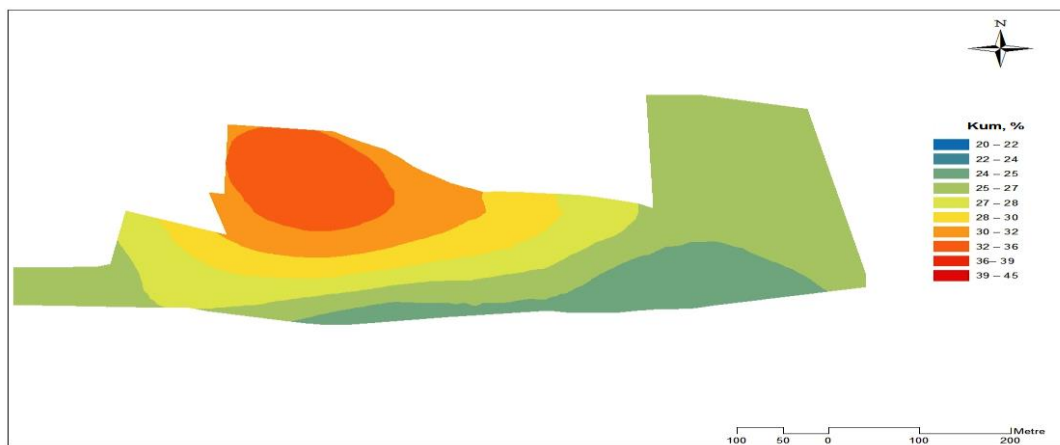
* . Korelasyon 0.05 seviyesinde önemlidir.



Şekil 2. Araştırma alanında kilin yersel değişkenliği



Şekil 3. Araştırma alanında siltin yersel değişkenliği



Şekil 4. Araştırma alanında kumun yersel değişkenliği

Araştırma alanının organik madde (OM) içeriğinin %0.2 ile 2.0 arasında değiştiği ve ortalama %1.0 OM içeriği ile çok az seviyede olduğu belirlenmiştir. Organik madde içeriğinin

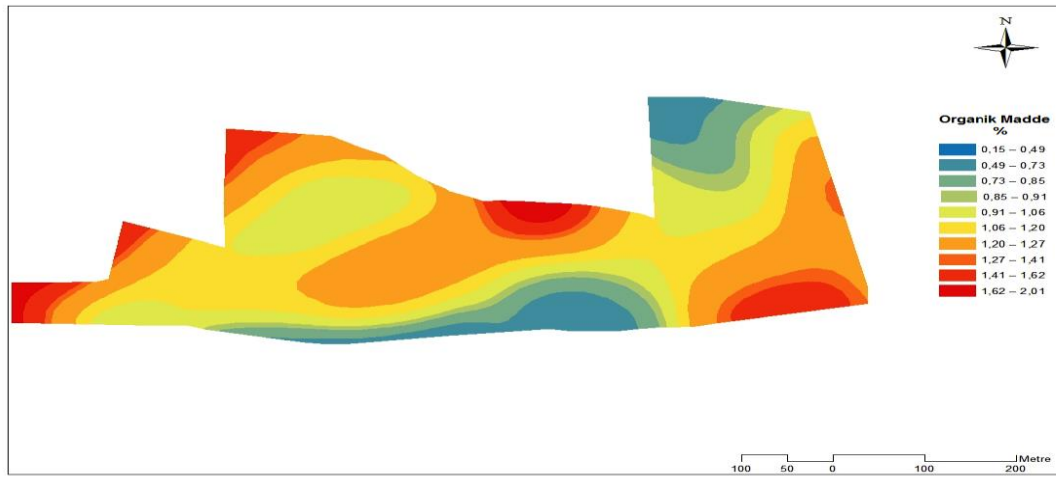
standart sapması 0.4, varyasyon katsayısı %40.0 ve Nugget/Sill oranı %0.05 hesaplanmış olup, Wilding (1985)'in değerlendirmesine göre yüksek derecede değişken, Cambardella ve ark.,

(1994)'ün değerlendirmesine göre ise yüksek derecede mekansal bağımlılık göstermektedir (Çizelge 1).

Çalışma alanında kil içeriğinin yüksek olduğu alanlarda OM içeriğinin de genellikle yüksek olduğu gözlemlenmiş olup, kil-OM arasındaki korelasyon katsayısı 0.210 olarak belirlenmiştir. Silt ve kum içeriği ile OM içeriği arasında ise negatif yönlü bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiş olup, silt-OM ve kum-OM arasındaki korelasyon katsayıları sırasıyla -0.241 ve -0.016 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2; Şekil 5). Hassink ve ark., (1993) kum içeriği yüksek olan topraklarda OM mineralizasyonunun daha fazla ve hızlı olmasından dolayı genellikle OM içeriğinin düşük olduğunu, killi topraklarda ise OM'nin mikro gözeneklerde fiziksel olarak korunduğu için OM içeriğinin daha yüksek olduğunu ifade etmektedirler. Ayrıca, Hassink (1997) organik materyallerin kil fraksiyonları

tarafından adsorbsiyonu ile stabiliteilerinin korunduğunu belirtmektedir.

Çalışma alanında en düşük OM içerikleri topraklarda tuzluluğun ve alkaliliğin görüldüğü alanlarda olduğu belirlenmiş olup, OM içeriğini etkileyen en önemli faktörlerin çoraklık parametrelerinin (Na, SuÇözNa, toplam tuz, pH, EC ve ESP) olduğu saptanmıştır. OM ile Na, SuÇözNa, toplam tuz, pH, EC ve ESP arasındaki korelasyon katsayıları sırasıyla -0.350*, -0.327, -0.274, -0.286, -0.271 ve -0.350* olduğu belirlenmiş olup, tuzluluk ve alkaliliğin artışı ile toprak OM içeriğinin düştüğü saptanmıştır (Çizelge 2). Rietz ve Haynes (2003)'de tuzluluk ve alkalilik parametreleri ile OM arasında negatif korelasyonlar belirlemiş olup, bu durumu tuzluluk ve alkaliliğin artışı ile vejetasyonun zayıflamasına bağlı olarak toprağa organik madde girişinin önemli ölçüde azalmasıyla açıklamışlardır.



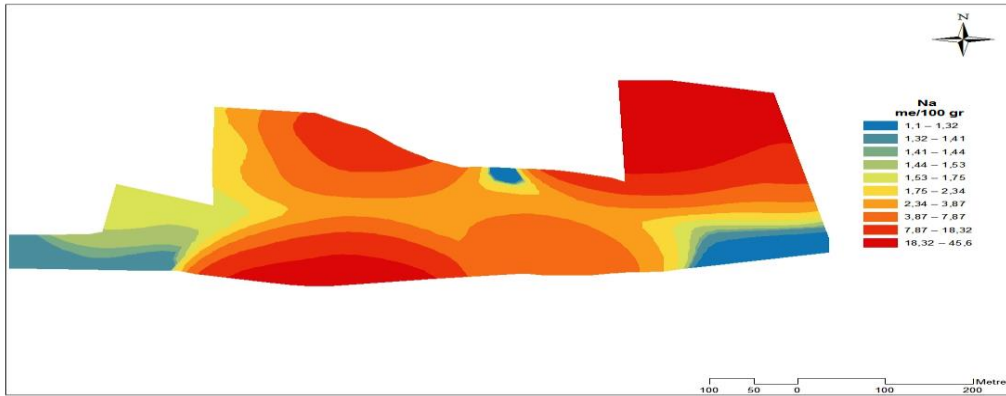
Şekil 5. Araştırma alanında organik maddenin yersel değişkenliği

Alanda CaCO_3 içeriği %9.4 ile 12.9 arasında değişmekte olup ortalama olarak %11.4 kireç içeriği ile çalışma alanı fazla kireçli sınıfa girmektedir. Kireç içeriklerinin standart sapması 0.9, CV %7.9, Nugget/Sill oranı %0.12 hesaplanmış olup, Wilding (1985)'in değerlendirmesine göre az değişken, Cambardella ve ark., (1994)'ün değerlendirmesine göre ise

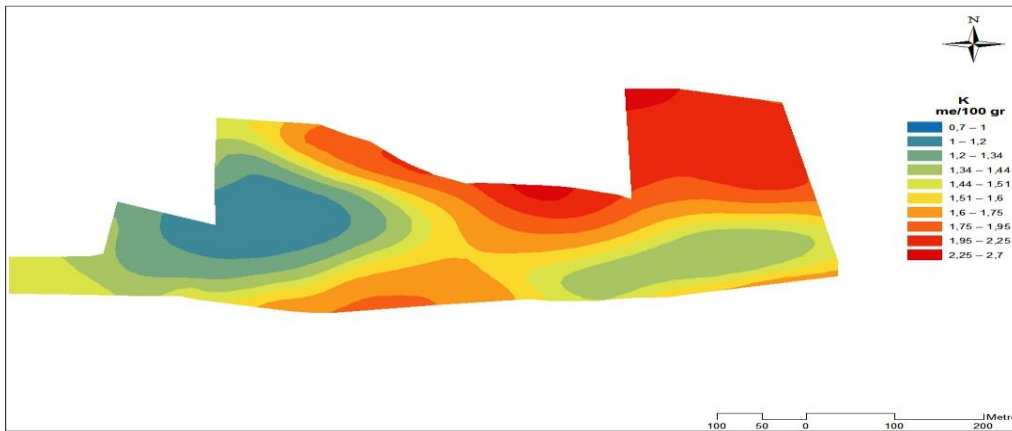
yüksek derecede mekansal bağımlılık göstermektedir (Çizelge 1). Çalışma alanında genel olarak kil ile OM'nin düşük olduğu alanlarda CaCO_3 içeriğinin genellikle yüksek olduğu gözlemlenmiş olup, kil- CaCO_3 ve OM- CaCO_3 arasında belirlenmiş olan korelasyon katsayıları da (-0.331 ve -0.347*) söz konusu ilişkiyi doğrulamaktadır. Buna ilaveten, genel

mekansal bağımlılık gösterdikleri belirlenmiştir (Çizelge 1). Toprakların Na, K ve Ca içeriklerinin kil içeriği artışı ile arttığı, kum içeriğinin artışı ile azaldığı belirlenirken, Mg içeriğinde ise ilişkinin tam ters olduğu belirlenmiştir. Çalışma alanında OM'nin yüksek olduğu bölgelerde genellikle düşük miktarlarda Na tespit edilirken ($r^2=$ -

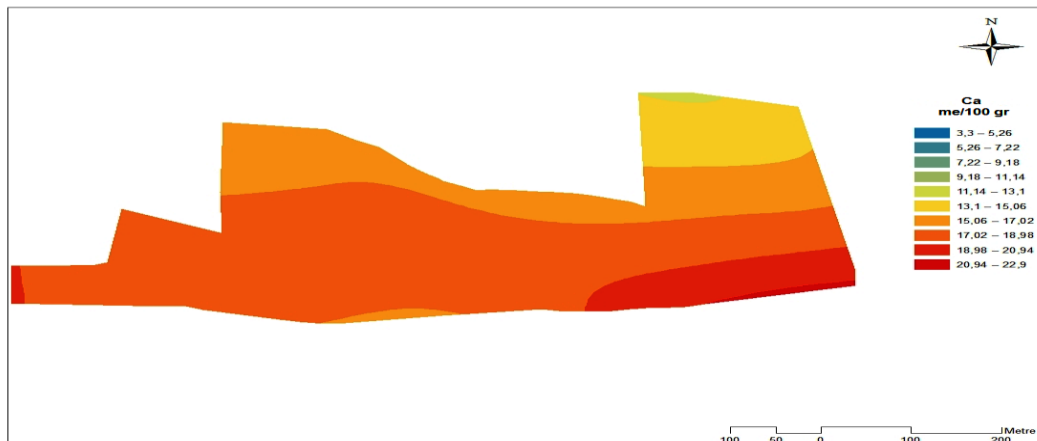
0.350*), yüksek miktarlarda Ca ($r^2= 0.603^{**}$) ve Mg ($r^2= 0.407^*$) belirlenmiştir (Çizelge 2). Tuzluluk ve alkaliliğin yüksek olduğu bölgelerde Na ve K iyonlarının miktarının yüksek olduğu belirlenirken, Ca ve Mg iyonlarının miktarının düşük olduğu saptanmıştır (Şekil 9; 10; 11; 12)



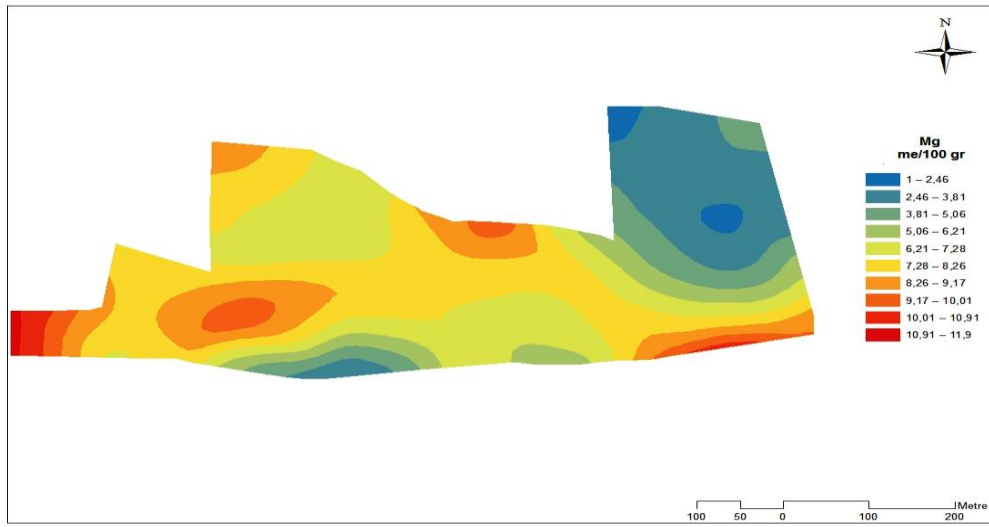
Şekil 9. Araştırma alanında Na yersel değişkenliği



Şekil 10. Araştırma alanında K yersel değişkenliği



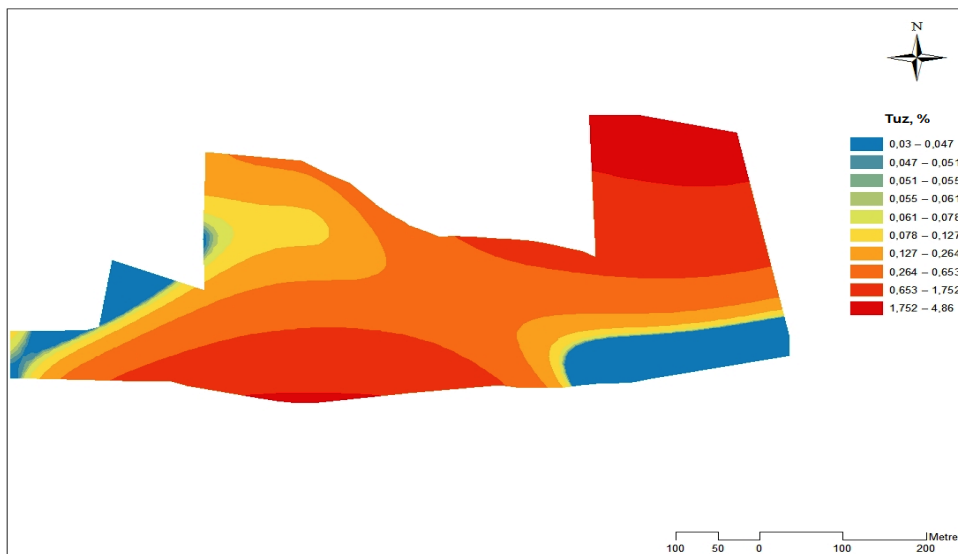
Şekil 11. Araştırma alanında Ca yersel değişkenliği



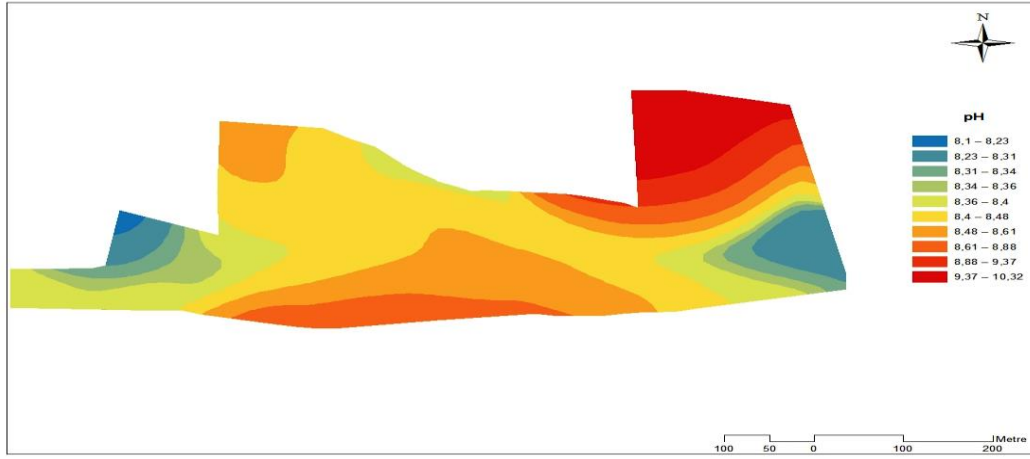
Şekil 12. Araştırma alanında Mg yersel değişkenliği

Çalışma alanı çoraklık parametreleri açısından değerlendirildiğinde alan içerisinde tuzlu, tuzlu-alkali ve alkali sınıflara giren bölgelerin olduğu belirlenmiştir. Toplam tuz içeriği %0.03-4.9, pH 8.1-10.3, EC 0.5-67.8 mS cm⁻¹ ve ESP %3.6-84.6 arasında değişmekte olup, toplam tuz, EC ve ESP'nin yüksek derecede değişkenlik gösterirken pH'nın az derecede değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Çalışma alanının yaklaşık %40'ının kritik pH değeri olan

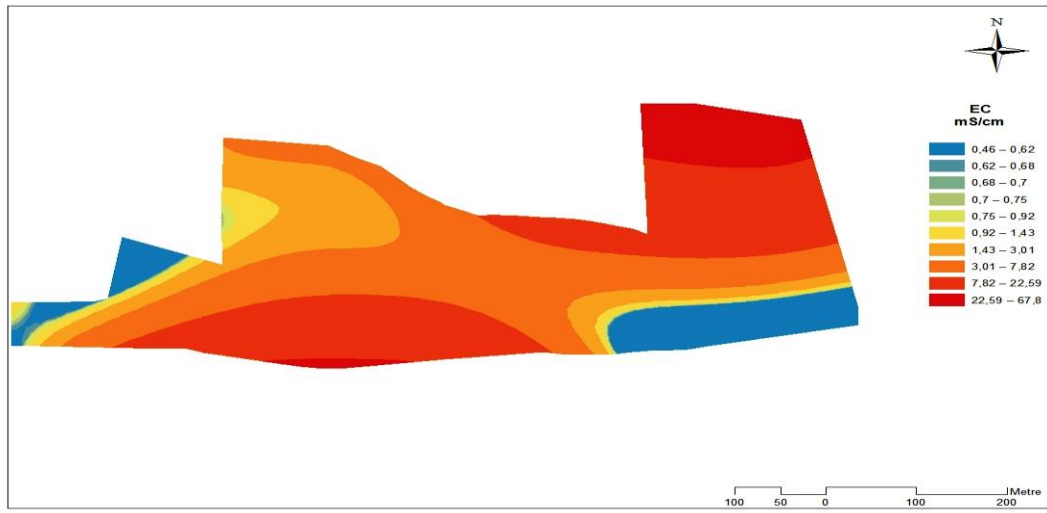
8.5'in, %70'inin kritik EC değeri olan 4 mS cm⁻¹'nin ve %45'inin de kritik ESP değeri olan %15'in üzerinde olduğu saptanmıştır. Kil içeriği fazla olan bölgelerde toplam tuz, pH, EC ve ESP değerlerinin kum içeriği fazla olan bölgelerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, OM içeriğinin yüksek olduğu bölgelerde toplam tuz, pH, EC ve ESP'nin genellikle en düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1; Şekil 13; 14; 15; 16).



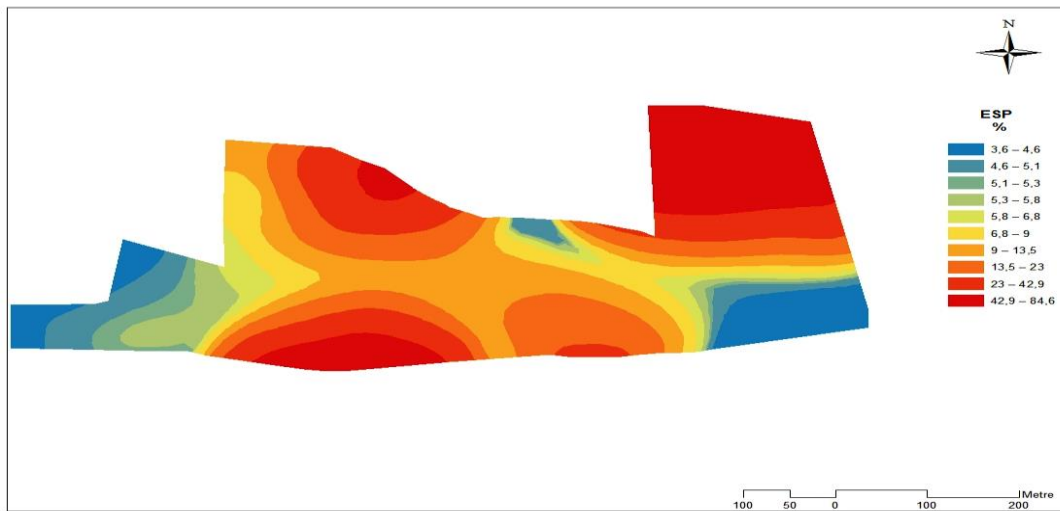
Şekil 13. Araştırma alanında toplam tuzun yersel değişkenliği



Şekil 14. Araştırma alanında pH'nın yersel değişkenliği



Şekil 15. Araştırma alanında EC'nin yersel değişkenliği

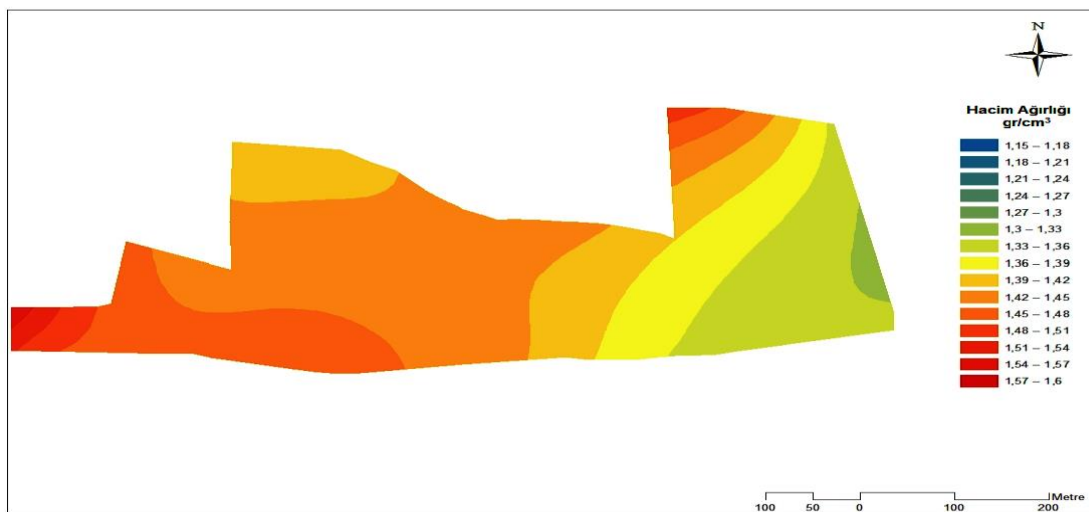


Şekil 16. Araştırma alanında ESP'nin yersel değişkenliği

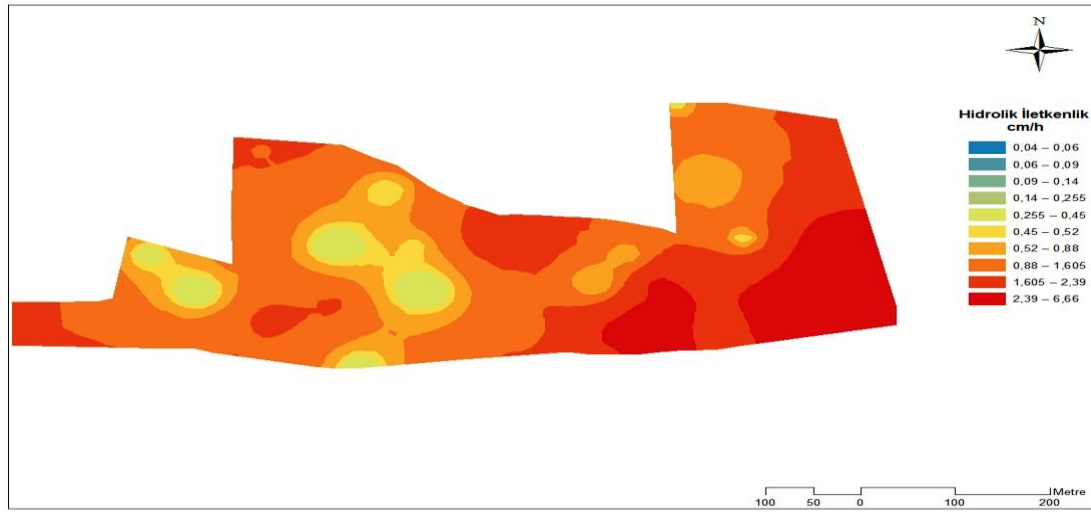
Alanının hacim ağırlığı değerlerinin 1.15 ile 1.60 g cm⁻³ arasında değiştiği ve ortalama değerin 1.41 g cm⁻³ olduğu hesaplanmıştır. Nugget etki oranına göre yüksek derecede mekansal bağımlılık belirlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 17). Kil içeriği ile KDK değerinin yüksek olduğu bölgelerde hacim ağırlığı değerlerinin genellikle düşük değerlerde olduğu belirlenmiş olup, hacim ağırlığı-kil içeriği ve hacim ağırlığı-KDK arasında negatif korelasyonlar saptanmıştır. Bunun yanı sıra; Na, EC ve ESP değerlerinin yüksek olduğu bölgelerde ise hacim ağırlığı değerlerinin de yüksek değerler gösterdiği belirlenmiş olup söz konusu parametreler ile hacim ağırlığı arasında pozitif korelasyonlar belirlenmiştir. Hacim ağırlığının bu bölgelerde yüksek olmasının sebebi dispersiyon ile açıklanmaktadır. Yüksek Na ve ESP toprak agregatlarının dispers olmasına neden olmakta ve dispers olan toprak fraksiyonlarının daha sıkı bir şekilde paketlenmeleri hacim ağırlığının yüksek değerlere ulaşmasına neden olmaktadır (Suarez ve ark., 1984).

Çalışma alanı topraklarında en düşük hidrolik iletkenlik (Hİ) 0.04 cm h⁻¹ (çok yavaş), en yüksek Hİ ise 6.66 cm h⁻¹ (oldukça hızlı)

ölçülmüştür. Ortalama Hİ değeri ise 0.98 cm h⁻¹ hesaplanmış olup oldukça yavaş olarak değerlendirilmektedir. Hidrolik iletkenlik değerlerinin CV %150.0 ve nugget etki oranı %1.62 hesaplanmış olup, yüksek derecede değişkenlik ve yüksek derecede mekansal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 18). Kil, OM ve KDK ile Hİ arasında pozitif korelasyon belirlenmiş olup; kil, OM ve KDK'nın yüksek olduğu bölgelerde Hİ değerlerinin de genellikle yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak, Na, pH, EC, ESP ve hacim ağırlığı ile Hİ arasında ise negatif korelasyonlar belirlenmiş olup söz konusu toprak özelliklerinin ölçüm değerlerinin artış gösterdiği bölgelerde Hİ değerlerinin azaldığı veya tam tersi olarak azalış gösterdiği bölgelerde Hİ değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle hacim ağırlığı ile Hİ arasında çok önemli düzeyde negatif korelasyon (-0.453**) belirlenmiştir (Çizelge 2). Debicki ve ark., (1993), Håkansson ve Medvedev (1995), Kibara ve ark., (2001), Green ve ark., (2003) yapmış oldukları çalışmalarında hacim ağırlığı artışı ile makro gözenekliliğin azalmasına bağlı olarak Hİ değerlerinin çok önemli düzeyde düştüğünü ortaya koymuşlardır.



Şekil 17. Araştırma alanında hacim ağırlığının yersel değişkenliği



Şekil 18. Araştırma alanında hidrolik iletkenliğin yersel değişkenliği

SONUÇ

Iğdır Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Alanı topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenerek yersel değişkenliklerinin jeostatistiksel yöntemlerle değerlendirildiği bu çalışmada;

1. Kil, silt ve KDK'nın orta derecede mekansal bağımlılık gösterirken araştırma konusu diğer toprak özelliklerinin yüksek derecede mekansal bağımlılık gösterdiği,

2. Kil içeriğinin yüksek olduğu bölgelerde OM içeriğinin de genellikle yüksek olduğu, kil-OM arasında pozitif korelasyon, silt ve kum içeriği ile OM arasında ise negatif korelasyon olduğu, en düşük OM değerleri tuzluluğun ve alkaliliğin görüldüğü bölgelerde olduğu belirlenmiştir.

3. Toprakların P_2O_5 içerikleri ile OM içerikleri arasında çok yüksek düzeyde pozitif korelasyonun (0.986**) olduğu belirlenmiş olup, OM'nin yüksek olduğu bölgelerde de P_2O_5 değerlerinin yüksek değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, kil içeriğinin yüksek olduğu bölgelerdeki topraklarda genel olarak yüksek P_2O_5 değerleri elde edilmiştir.

4. Katyon değişim kapasitesini pozitif yönde etkileyen en önemli toprak özelliklerinin kil ve OM içeriğinin olduğu, kil ile OM

içeriklerinin yüksek olduğu bölgelerde genellikle KDK'nın en yüksek değerlere ulaştığı, en düşük KDK değerlerinin ise kum içeriğinin en fazla olduğu bölgelerde olduğu, ayrıca, tuzluluk ve alkaliliğin de KDK'yı olumsuz yönde etkilediği belirlenmiş olup, toplam tuz, $Su\text{ÇözNa}$, pH, EC ve ESP'nin yüksek olduğu bölgelerde KDK'nın genellikle düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

5. Toprakların Na, K ve Ca içeriklerinin kil içeriği artışı ile arttığı, kum içeriğinin artışı ile azaldığı, Mg içeriğinde ise ilişkinin tam ters olduğu belirlenmiştir. Çalışma alanında OM'nin yüksek olduğu bölgelerde genellikle düşük miktarlarda Na tespit edilirken, yüksek miktarlarda Ca ve Mg belirlenmiştir. Tuzluluk ve alkaliliğin yüksek olduğu bölgelerde Na ve K iyonlarının miktarının yüksek olduğu belirlenirken, Ca ve Mg iyonlarının miktarının düşük olduğu saptanmıştır

6. Kil içeriği fazla olan bölgelerde toplam tuz, pH, EC ve ESP değerlerinin kum içeriği fazla olan bölgelerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, OM içeriğinin yüksek olduğu bölgelerde toplam tuz, pH, EC ve ESP'nin genellikle en düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir

7. Kil içeriği ile KDK değerinin yüksek olduğu bölgelerde hacim ağırlığı değerlerinin genellikle düşük değerlerde olduğu, Na, EC ve

ESP değerlerinin yüksek olduğu bölgelerde ise hacim ağırlığı değerlerinin yüksek değerler gösterdiği belirlenmiştir.

8. Kil, OM ve KDK ile Hİ arasında pozitif korelasyon belirlenmiş olup; kil, OM ve KDK'nın yüksek olduğu bölgelerde Hİ değerlerinin de genellikle yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak, Na, pH, EC, ESP ve hacim ağırlığı ile Hİ arasında ise negatif korelasyonlar belirlenmiş olup, söz konusu toprak özelliklerinin ölçüm değerlerinin artış gösterdiği bölgelerde Hİ değerlerinin azaldığı veya tam tersi olarak azalış gösterdiği bölgelerde Hİ değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

9. Çalışma alanının yaklaşık %40'ının kritik pH değerinin, %70'inin kritik EC değerinin ve %45'inin de kritik ESP değerinin üzerinde olduğu saptanmıştır.

Arazi hakkındaki bilgiler sadece daha iyi bir yönetim sağlamak için değil aynı zamanda verimlilik ve üretkenlik artışı sağlamak, gelecekteki planlamalar, arazinin ıslahı, rehabilitasyonu ve sürdürülebilir tarım açısından çok önemlidir. Toprak özelliklerinin küçük bir arazi içerisinde bile yüksek derecede değişkenlik gösterebileceği ortaya konularak, araştırma alanı toprak özelliklerinin ve problemlerinin dağılım durumları haritalanmıştır. Bu alan için yapılacak olan çalışmaların ve tarımsal faaliyetlerin sürdürülebilir olması için bu çalışma altlık oluşturmakta ve alanda yapılacak olan ıslah, parselasyon vb. çalışmalar için de referans niteliği taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Aiken RM, Jawson MD, Grahammer K, Polymenopoulos AD, 1991. Positional, spatially correlated and random components of carbon dioxide flux. *Journal of Environmental Quality*, 20(1): 301-308.

Anonim, 2017. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Baldovinos F, Thomas GW, 1967. The effect of soil clay content on phosphorus uptake. *Soil Science Society of America Journal*, 31(5): 680-682.

Barik K, Aksakal EL, Islam KR, Sari S, Angin I, 2014. Spatial variability in soil compaction properties associated with field traffic operations. *Catena*, 120: 122-133.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE, 1994. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5): 1501-1511.

Cerozi BS, Fitzsimmons K, 2016. The effect of pH on phosphorus availability and speciation in an aquaponics nutrient solution. *Bioresource Technology*, 219: 778-781.

Dahiya SS, Singh M, 1976. Effect of salinity, alkalinity and iron application on the availability of iron, manganese, phosphorus and sodium in pea (*Pisum sativum* L.) crop. *Plant and Soil*, 44(3): 697-702.

Debicki R, Glinski J, Lipiec J, Pukos A, Turski R, 1993. Soil strength, stability and structural state of orthic luvisols under different land use. *International Agrophysics*, 7(2-3): 155-161.

Ersahin S, 2003. Comparing ordinary kriging and cokriging to estimate infiltration rate. *Soil Science Society of America Journal*, 67: 1848-1855.

Gee GW, Bauder JW, 1986. Particle-size analysis. *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Second Edition. Agronomy No: 9*, p: 383-441.

Gotway CA, Bullock DG, Pierce FJ, Stroup WW, Hergert GW, Eskridge KM, 1997. Experimental Design Issues and Statistical Evaluation Techniques for Site specific Management. p 301-337. In F.J. Pierce and E.J. Sadler (eds) *The State of Site-Specific Management for Agriculture*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.

Green TR, Ahuja LR, Benjamin JG, 2003. Advances and challenges in predicting agricultural management effects on soil hydraulic properties. *Geoderma*, 116(1-2): 3-27.

- Grossman RB, Reinsch TG, 2002. Bulk Density and Linear Extensibility, in: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 4, Physical Methods. SSSA Book Series 5.* Madison, WI: pp. 201-228.
- Håkansson I, Medvedev VW, 1995. Protection of soils from mechanical overloading by establishing limits for stresses caused by heavy vehicles. *Soil and Tillage Research*, 35(1-2): 85-97.
- Hassink J, Bouwman LA, Zwart KB, Bloem J, Brussaard L, 1993. Relationships between soil texture, physical protection of organic matter, soil biota, and C and N mineralization in grassland soils. *International Workshop on Methods of Research on Soil Structure/Soil Biota Interrelationships, Held at the International Agricultural Centre, Wageningen, The Netherlands*, 105-128.
- Hassink J, 1997. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant and Soil*, 191: 77-87.
- Haynes RJ, Ludecke TE, 1981. Effect of lime and phosphorus applications on concentrations of available nutrients and on P, Al and Mn uptake by two pasture legumes in an acid soil. *Plant and Soil*, 62: 117-128.
- Hohn ME, 1988. *Geostatistics and Petroleum Geology*, Van Nostrans Reinhold, 264 p, New York
- IBM, 2011. *IBM Statistics for Windows, version 20.0.* IBM Corporation. Armonk, New York.
- Imhoff S, da Silva AP, Tormena CA, 2000. Spatial heterogeneity of soil properties in areas under elephant-grass short-duration grazing system. *Plant and Soil*, 219: 161-168.
- Isaaks EH, Srivastava RM, 1989. *An Introduction to Applied Geostatistics.* Oxford University Press, New York.
- Journel AG, Huijbregts Ch J, 1978. *Mining Geostatistics*, Academic Press, p: 600.
- Júnior VV, Carvalho MP, Dafonte J, Freddi OS, Vazquez, EV, Ingaramo OE, 2006. Spatial variability of soil water content and mechanical resistance of Brazilian ferralsol. *Soil and Tillage Research*, 85: 166-177.
- Kribaa M, Hallaire V, Curmi P, Lahmar R, 2001. Effect of various cultivation methods on the structure and hydraulic properties of a soil in a semi-arid climate. *Soil and Tillage Research*, 60: 43-53
- Mubarak I, Angulo-Jaramillo R, Mailhol JC, Ruelle P, Khaledian M, Vauclin M, 2010. Spatial analysis of soil surface hydraulic properties: Is infiltration method dependent? *Agricultural Water Management*, 97(10): 1517-1526.
- Nelson DW, Sommers LE, 1982. *Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd Edition.* Agronomy No: 9. 539-579, 1159 p, Madison, Wisconsin USA.
- Nelson RE, 1982. *Carbonate and Gypsum. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd Edition.* Agronomy No: 9. 181-197, 1159 p, Madison, Wisconsin USA.
- Olsen SR, Sommers LE, 1982. *Phosphorus. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd Edition.* Agronomy No: 9, 403-427, 1159 p, Madison, Wisconsin USA.
- Öztaş T, 1995. *Jeostatistiğin Toprak Bilimindeki Önemi ve Uygulanışı. İ. Akalın Toprak ve Çevre Semp. I:271-280*, Ankara.
- Petersen LW, Moldrup P, Jacobsen OH, Rolston DE, 1996. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Science*, 161(1): 9-21.
- Reynolds WD, Elrick DE, 2002. Saturated and field-saturated water flow parameters. Constant head soil core (tank) method. In *Methods of soil analysis, Part 4, Physical methods*, Dane JH, Topp GC (eds). SSSA Inc.: Madison, WI; 804–808.
- Rhoades JD, 1982a. *Cation Exchange Capacity. Methods of Soil Analysis Part 2. chemical and microbiological properties second edition.* Agronomy. No: 9 Part 2. Edition P: 149-157.
- Rhoades JD, 1982b. *Exchangeable Cations. Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and microbiological properties second edition.* Agronomy. No: 9 Part 2. Edition P: 159-164.

- Rietz DN, Haynes RJ, 2003. Effects of irrigation-induced salinity and sodicity on soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 35(6): 845-854.
- Rochette P, Desjardins RL, Pattey E, 1991. Spatial and temporal variability of soil respiration in agricultural fields. *Canadian Journal of Soil Science*, 71(2): 189-196.
- Ryel RJ, Caldwell MM, Manwaring JH, 1996. Temporal dynamics of soil spatial heterogeneity in sagebrush-wheatgrass steppe during a growing season. *Plant and Soil*, 184: 299-309.
- Sauer TJ, Meek DW, 2003. Spatial variation of plantavailable phosphorus in pastures with contrasting management. *Soil Science Society of America Journal*, 67: 826-836.
- Sezen Y, 1995. Toprak Kimyası. Atatürk Üni. Yayınları No: 790. Ziraat Fakültesi Yayın No: 322. Ders Kitapları Serisi No: 71. Erzurum.
- Some'e BS, Hassanpour F, Ezani A, Miremadi SR, Tabari H, 2011. Investigation of spatial variability and pattern analysis of soil properties in the northwest of Iran. *Environmental Earth Science*, 64(7): 1849-1864.
- Strudley MW, Timothy RG, Ascough II JC, 2008. Tillage effects on soil hydraulic properties in space and time: State of the science. *Soil and Tillage Research*, 99(1): 4-48.
- Suarez DL, Rhoades JD, Lavado R, Grieve CM, 1984. Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion. *Soil Science Society of America Journal*, 48(1): 50-55.
- Thomas GW, 1996. Soil pH and soil acidity, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*. SSSA Book Series 5. Madison, WI: pp. 475-490.
- Webster R, 2000. Is soil variation random? *Geoderma*, 97(3-4): 149-163.
- Westermann DT, 1992. Lime effects on phosphorus availability in a calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 56(2): 489-494.
- White PJ, 2012. Ion uptake mechanisms of individual cells and roots: short-distance transport. In *Marschner's mineral nutrition of higher plants*, 7-47. Academic Press.
- Wilding LP, 1985. Spatial variability: Its documentation, accommodation, and implication to soil surveys. In *Soil Spatial Variability*. D.R.Nielsen and J. Bouma (eds.). Pudoc, Wageningen, The Netherlands, pp. 166-194.
- Yates SR, Warrick AW, 1987. Estimating soil water content using cokriging. *Soil Science Society of America Journal*, 51: 23-30.
- Yost RS, Uehara G, Fox RL, 1982. Geostatistical analysis of soil chemical properties of large land areas: I. Semi-variograms. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 1028-1032.

Adana Koşullarında Bazı Ayçiçeği Hatlarının *In Vitro* Gaz Üretim Tekniği ile Besleme Değerinin Saptanması

Tugay AYAŞAN^{1*} Şerife ERGÜL² İsmail ÜLGER³ Abdullah ÇİL² Ayşe Nuran ÇİL²

ÖZET: Bu çalışma, *in vitro* gaz üretim tekniği ile farklı ayçiçeği hatlarının yem değerinin saptanması amacıyla düzenlenmiştir. Araştırma sonucunda ele alınan özelliklerden kuru madde (KM) içeriği dışında tüm parametreler önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Ayçiçeği hatlarının *in vitro* gaz üretimi (GÜ), metan gazı üretimi (CH₄), metabolik enerji (ME) ve net enerji laktasyon (NEL) düzeyleri de farklı tespit edilmiştir ($P<0.05$). Ayçiçeği hatlarının ham protein (HP) içerikleri %16.88-19.07 arasında değişirken, ham yağ (HY) içerikleri %39.19-48.16; ham kül (HK) içerikleri %2.79-3.87; NDF, ADF ve hemiselüloz (HES) içerikleri sırasıyla %32.64-41.88; %18.12-22.17 ve %14.18-19.72 arasında değişim göstermiştir. Ayçiçeği hatlarının 24 saatlik *in vitro* GÜ değeri 67.00 ile 74.00 ml arasında değişmiştir. Metabolik enerji ve sindirilebilir organik madde içerikleri (SOM) ise 19.14-21.81 MJ/kg KM ve %82.46-89.88 arasında saptanmıştır. Sonuç olarak ayçiçeği hatlarının ruminant yemlerinde başarıyla kullanılabileceği ve DA-YR-13-270/1 ile DA-YR-13-73 hattının besleme değeri bakımından diğer çeşitler arasında öne çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçeği hattı, besin maddeleri, *in vitro* gaz üretimi, sindirilebilirlik

Determination of Feed Value of Some Sunflower Lines with *In Vitro* Gas Production Technique in Adana Conditions

ABSTRACT: The aim of this study is to determine the nutritional value of different sunflower lines by *in vitro* gas production technique. All parameters except the dry matter (DM) content were found significantly ($P<0.05$). *In vitro* gas production (GP), methane (CH₄) production, ME and NEL were found to be important between sunflower lines. The CP contents of sunflower lines ranged from 16.88 to 19.07 %; the EE contents of sunflower lines ranged from 39.19 to 48.16%. Ash content of sunflower lines varied from 2.79 to 3.87%. The NDF, ADF and HEM contents of sunflower lines varied from 32.64 to 41.88%; 18.12 to 22.17% and 14.18 to 19.72%, respectively. 24 h total *in vitro* GP of sunflower lines varied between 67.00 to 74.00 ml. The ME and DOM contents of sunflower lines ranged from 19.14 to 21.81 MJ/kg DM and 82.46 to 89.88%. In conclusion, DA-YR-13-270/1 and DA-YR-13-73 lines are better than the other studied varieties according to their nutritive values.

Keywords: Sunflower lines, *in vitro* gas production, chemical compositions, digestibility

¹ Tugay AYAŞAN (Orcid ID: 0000-0001-7397-6483), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kadirli Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Osmaniye, Türkiye

² Şerife ERGÜL (Orcid ID: 0000-0002-6516-8942), Abdullah ÇİL (Orcid ID: 0000-0003-3482-6946), Ayşe Nuran ÇİL (Orcid ID: 0000-0001-8520-6013), Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Adana, Türkiye

³ İsmail ÜLGER (Orcid ID: 0000-0003-3606-0737), Erciyes Üniversitesi, Seyrani Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Tugay AYAŞAN, e-mail: tayasan@gmail.com

Bu çalışma, 16-18 Kasım 2017'de Osmaniye'de düzenlenen "International Advanced Researches & Engineering Congress-2017"de poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Ayçiçeği, yüksek düzeyde yağ içeren bir bitkidir. Yapısında %22-50 oranında yağ bulunmaktadır. Ayçiçeğinin ülkemizde daha çok Trakya bölgesinde ekimi yapılmakta olup; gerek yağlık, gerekse de çerezlik olarak da kullanıldığı gibi, hasat sonrası kalan sapsarı da yakacak olarak değerlendirilmektedir (Gül ve ark., 2016). Bazı çerezlik ayçiçeği çeşitlerinin ham protein oranlarını araştıran Ergen ve Sağlam (2005), ham protein ve yağ oranlarını %11.74-17.18; %29.6-39.5 arasında bulurken; Atakışı (1999), kabuklu ayçiçeği tohumunun yapısında %17 ham protein (%14-20), %36 yağ (%22-50), %15 karbonhidrat (%10-20), %15-25 selüloz, %5-11 su ve de %3-5 kül içerdiğini ifade etmiştir. Polatlı (2013), yağ oranının %16.90-25.30 (ortalama %22.10) arasında değer aldığını bildirirken; Şimşek ve Sinan (2000), ham yağ oranını çeşitler arasında %34.33-39.78 olarak tespit etmişlerdir.

Yemlerin besin değerinin belirlenmesi için kullanılan birçok yöntem vardır. Ruminant beslemede kullanılan yemlerin besin değerinin tespit edilmesinde *in vitro*, *in vivo* ve *in situ* yöntemler mevcuttur. Bunların içerisinde *in vitro* yöntemler daha çok kullanılmaktadır. *In vitro* gaz üretim tekniğinde amaç, yemlerin mikrobiyal fermentasyonu sonucu açığa çıkan CO₂ gazının tespit edilmesidir (Kılıç ve Sarıçiçek, 2006). *In vitro* çalışmalar ile ilgili olarak Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünde çok fazla çalışmaya rastlanılmıştır (Ayaşan ve ark., 2017; Ergül ve ark., 2017, Kilicalp ve ark., 2017; Sevim ve ark., 2017; Ayaşan ve ark., 2018b). Konu ile ilgili literatürler incelendiğinde ayçiçeği çeşit, hat ile *in vitro* sindirilebilirlik konusunda yapılmış çalışmaların oldukça az olduğu görülmüştür.

Çalışmada Adana koşullarında yetiştirilen 4 farklı ayçiçeği hattının besin madde bileşimi ve *in vitro* gaz üretim tekniği ile yem değerlerinin saptanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Yem ve Hayvan Materyali

Araştırmada Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünde yetiştirilen farklı ayçiçeği hatları kullanılmıştır. Her bir hat için 200 g numune alınmıştır. Araştırmada 1 baş 2 yaşlı koçtan alınan rumen sıvısı kullanılmış ve deneme süresinde koç %40 düzeyinde yoğun yem karması ve %60 düzeyinde yonca kuru otu ile beslenmiştir.

Kimyasal Analizler

Yemlerin analizi Erciyes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootehni Bölümü Yemler ve Hayvan Besleme Anabilim Dalı Yem Analiz Laboratuvarında yapılmıştır. Ayçiçeği tohumları 1 mm elek çapına sahip değirmende öğütülerek analizlerde kullanılmıştır. Azot (N) içeriği Kjeldahl metodu ile bulunmuştur (AOAC, 1990). Ham protein (HP) ise $N \times 6.25$ formülü ile hesaplanmıştır. Ham yağ (HY) analizi, SER148 Soxhlet (Velp Scientifica, Milano, İtalya) cihazı ile yapılmıştır (AOAC 1990). Yemlerin NDF ve ADF içerikleri ise bildirilen yöntemlere göre saptanmıştır (Van Soest ve ark. 1991). Hemiselüloz, NDF'den ADF değerleri çıkarılarak hesaplanmıştır. Ham kül (HK) içeriği ise 550 °C'de 4 saat kül fırınında yakılarak saptanmıştır (AOAC, 1990).

In Vitro Gaz Üretim Tekniğinin Yapılışı

Denemede yemlemeyi takiben 2–3 saat içerisinde hayvandan rumen sıvısı alınarak, aynı gün analizleri yapılmıştır. Denemede yemler, 100 ml hacimli özel cam şırıngalara (Model Fortuna, Häberle Labortechnik, Lonsee-Ettlenschieß, Germany) üç paralel olarak tartılarak konmuştur (0.200±0.005 g). Daha sonra şırıngalara bildirilen yöntemlere göre hazırlanan 10 ml rumen sıvısı ve 20 ml tampon çözeltisi karışımı ilave edilmiştir (Menke ve ark.1979). Bu işlemten sonra tüpler 39°C'deki su banyosunda inkübasyona alınmış ve 24 saatte oluşan gaz miktarları tespit edilmiştir. Üretilen toplam gazın metan içeriği infrared metan analizörü (Sensor Europe GmbH, Erkrath,

Germany) kullanılarak saptanmıştır (Goel ve ark. 2008). Örneklerin ME, NEL ve SOM değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır (Menke ve Steingass, 1988):

$$ME, \text{ MJ/kg KM} = 1.06 + 0.1570 \times G\ddot{U} + 0.0084 \times HP + 0.0220 \times HY - 0.081 \times HK$$

$$NEL, \text{ MJ/kg KM} = 0.1149 \times G\ddot{U} + 0.0054 \times HP + 0.0139 \times HY - 0.0054 \times HK - 0.36$$

$$SOM, \% = 9.00 + 0.9991 \times G\ddot{U} + 0.0595 \times HP + 0.0181 \times HK$$

İstatistik Analizleri

Araştırmada ortalamalar arasındaki değişikliklerin saptanmasında SPSS (1999) istatistikî paket programı kullanılarak varyans analizi (General Linear Model) uygulanmış; görülen farklılıkların önem seviyelerinin belirlenmesinde Tukey testinden faydalanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Ayçiçeği hatlarının ham besin madde bileşimi saptanmış ve Çizelge 1’de verilmiştir. Ayçiçeği hatlarının KM içerikleri arasında bir farklılık olmamasına rağmen ($P>0.05$), HK, HP ve HY arasındaki farklılıklar önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Çizelge 1 incelendiğinde söz konusu ayçiçeği hatlarına ait ADF, NDF, HES ve SOM içerikleri önemli bulunmuştur ($P<0.05$).

Çizelge 2’de ayçiçeği hatlarının 24.saat *in vitro* gaz ve metan üretimleri ile birlikte ME ve

NEL içerikleri verilmiştir. Çizelge 3’den görüleceği üzere ayçiçeği hatlarına ait ele alınan tüm parametreler önemli bulunmuştur ($P<0.05$).

Çizelge 1’e bakıldığında KM değerleri %91.36 ile %92.32 arasında değişmiştir ($P>0.05$). Ortalama KM düzeyi, hatlar arasında %91.89 olarak bulunmuştur. En yüksek KM düzeyi %92.32 ile DA-YR-13-72 hattından elde edilirken; DA-YR-13-146/1 hattı %91.36 ile en düşük KM’ye sahip olmuştur.

Ayçiçeği hatlarının ortalama HP değeri %17.85 olarak saptanmıştır. DA-YR-13-73 çeşidi %19.07 ile en yüksek HP’ye sahip olmuştur. Bu konuda yapılan çalışmalarda sadece hatlar değil, çeşitlerin de etkisine bakılmıştır. Yapılan bir araştırmada ayçiçeği çeşitlerinin ortalama HP değeri %17.94 olarak saptanırken; ayçiçeği çeşitlerinin HP düzeyleri %16.79 ile %19.14 arasında bulunmuştur (Ayaşan ve ark. 2018a).

Yapılan başka bir çalışmada da ayçiçeği çeşitlerinin ham protein oranlarının %22.36-21.29 arasında değişim gösterdiği saptanmıştır (Şimşek ve Sinan, 2000). Ayçiçeği çeşit ve hatlarının HP düzeylerinin farklı olmasının sebebinin, kullanılan hat ve çeşitlerin genetik yapılarının farklı olması farklı kültürel uygulamaların olması, yer, yetiştirme şartı, iklim, tane protein üzerine gübre uygulama zamanı ve gübre cinsi, iklim ve ekolojik koşulların değişik olması olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 1. Ayçiçeği hatlarına ait KM, HK, HP ve HY içerikleri

Besin maddeleri, %	Hatlar				S.H.	P
	DA-YR-13-72	DA-YR-13-73	DA-YR-13-146/1	DA-YR-13-270/1		
KM	92.32	91.81	91.36	92.07	0.121	0.766
HK	3.14 ^{ab}	3.87 ^a	2.79 ^c	3.36 ^{ab}	0.087	0.018
HP	17.10 ^b	19.07 ^a	16.88 ^b	18.36 ^{ab}	0.141	0.014
HY	39.19 ^b	46.82 ^{ab}	41.14 ^b	48.16 ^a	0.417	0.010
ADF	21.82 ^a	18.47 ^b	22.17 ^a	18.12 ^b	0.244	0.001
NDF	38.41 ^{ab}	32.64 ^b	41.88 ^a	34.17 ^b	0.364	0.004
HES	16.60 ^b	14.18 ^c	19.72 ^a	16.06 ^b	0.247	0.001
SOM	82.46 ^b	87.14 ^{ab}	83.74 ^b	89.88 ^a	0.877	0.037

^{a, b, c}: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistikî açıdan önemlidir ($P<0.05$). S.H: Standart hata

Çizelge 2. Ayçiçeği hatlarının 24. saat *in vitro* gaz ve metan üretimi, ME ve NEL içerikleri üzerine etkisi

Hatlar	Gaz üretimi	24 saatlik Metan gazı (CH ₄) üretimi	ME, MJ/kg KM	NEL, MJ/kg KM
DA-YR-13-72	67.0 ^c	12.28 ^b	19.14 ^b	8.11 ^b
DA-YR-13-73	71.5 ^{ab}	13.24 ^a	21.28 ^a	8.76 ^a
DA-YR-13-146/1	68.5 ^b	12.67 ^b	19.68 ^b	8.27 ^b
DA-YR-13-270/1	74.0 ^a	13.81 ^a	21.81 ^a	8.98 ^a
SH	1.174	0.171	0.247	0.144
P	0.039	0.008	0.006	0.018

*Aynı sütunda farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistikî açıdan önemlidir (P<0.05)

Ham yağ (HY) oranı, ortalama %43.83 olarak bulunmuştur. Ham yağ bakımından en yüksek yağ içeriği %48.16 ile DA-YR-13-270/1 hattından elde edilirken; en düşük değer %39.19 ile DA-YR-13-72 hattından elde edilmiştir. Ayaşan ve ark., (2018a), HY bakımından en yüksek yağ içeriğinin %47.25 ile TTAE 13-7 çeşidinden; en düşük değer ise %42.96 ile TTAE 13-1 çeşidinden elde edildiğini ifade etmiştir. Yapılan başka bir çalışmada da ortalama HY oranının %53.78 olduğu; HY oranlarının %49.51-57.37 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Demirel, 2014). Çil ve ark., (2011a), Çukurova bölgesinde yetiştirilen ayçiçeği çeşitlerinin yağ oranının %29.3-39.2 arasında farklılık gösterdiğini bildirirken (ortalama yağ oranı %36.34); ayçiçeğindeki mevcut yağ oranının yetiştirme tekniği, çeşit özelliği ve ekolojik faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterdiğini de ifade etmiştir (Çil ve ark., 2011b).

Ayçiçeği hatlarına ait ortalama HK değeri %3.29 olarak tespit edilmiştir. HK içeriği DA-YR-13-73 hattında %3.87 ile en yüksek bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada (Ayaşan ve ark., 2018a), ayçiçeği çeşitlerinin ortalama HK değeri %3.23 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değer, denemede elde edilen %3.29'luk HK değerinden düşük bulunmuştur. HK içeriğinin yüksek olmasının çok sayıda nedenleri olup; sulama, toprak yapısı, iklim, hasat ve işleme esnasında danelerin arasına toprak karışması, hasat zamanı, vb. gibi faktörler bunlardan birkaçıdır.

Ayçiçeği hatlarına ait ADF içerikleri %18.12 ile %22.17 arasında değişim göstermiştir (P<0.05). Özelçam ve ark., (2017), ayçiçeği çeşitlerinin sapları arasında istatistikî bir farklılık oluştuğunu ifade etmiştir. Aynı araştırmacılar ADF değerlerinin %27.09-36.51 arasında değişim gösterdiğini ifade ederken; Ayaşan ve ark., (2018a), ADF içeriklerinin %19.12 ile %21.47 arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir.

Ayçiçeği hatlarına ait en yüksek NDF değeri %41.88 ile DA-YR-13-146/1 hattından elde edilmiş, ortalama NDF içeriği %36.78 olarak saptanmıştır. Özelçam ve ark., (2017), ayçiçeği çeşitlerinin hasat edildikten sonraki tarlada kalan sap kısımlarının NDF değerlerinin %25.46-30.15 olduğunu ifade etmiştir. Ayaşan ve ark., (2018a) ise ortalama NDF oranını %40.13 olarak tespit etmiştir.

Ayçiçeği hatlarının hemiselüloz içerikleri (HES), hatlar arasında farklılık oluşturmuştur. HES değerleri, hatlar arasında %14.18 ile %19.72 arasında değişim göstermiştir. Ayaşan ve ark., (2018a), HES değerlerinin, çeşitler arasında %17.56 ile %19.02 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Sindirilebilir organik madde (SOM), 200 mg kuru yem örneğinin 24 saatlik inkübasyon süresi sonundaki net GÜ, HP ve HK'dan hesaplanan bir değer olup; ayçiçeği hatlarının SOM değerleri %82.46-89.88 arasında değişim göstermiştir. Çalışmada sıralamanın DA-YR-13-270/1> DA-YR-13-73> DA-YR-13-146/1= DA-YR-13-72 şeklinde olduğu görülmüştür. Yemlerin 24. saatteki GÜ değeri ile HP içeriğinin artması SOM'un artmasına yol açmıştır. SOM'un

düşük olduğu hatlar incelendiğinde, bu hatların NDF ve ADF yönünden zengin olan hatların mikrobiyal fermantasyonun sınırlı olması sonucu SOM değerleri düşmüştür. Ayaşan ve ark., (2018a), 5 farklı ayçiçeği çeşitinin SOM değerlerinin %79.58 ile 88.16 arasında değişip, istatistiki olarak önem kazandığını ifade ederken; Özelçam ve ark., (2017), SOM değerlerini %61.89 ile %66.60 arasında saptamıştır.

Yemlerin 24 saatlik *in vitro* GÜ'ne bakıldığında; sıralamanın DA-YR-13-270/1>DA-YR-13-73>DA-YR-13-146/1>DA-YR-13-72 şeklinde olduğu görülmüştür. En yüksek GÜ, 74 ml ile DA-YR-13-270/1 hattında tespit edilmiştir. Buna benzer olarak 24 saatlik metan üretimi hatlar arasında farklılık yaratmış, en yüksek metan üretimi 13.81 ml ile DA-YR-13-270/1 hattından elde edilmiştir. DA-YR-13-72 hattının, diğer hatlara göre daha az gaz üretmesinin nedeni mikroorganizmalar için daha az yararlanılabilir karbonhidrat ve protein sağlamasından kaynaklanmaktadır (Canbolat ve ark., 2013).

Ayçiçeği hatlarına ait ME içeriklerinin 19.14-21.81 MJ/kg KM; NEL içeriklerinin de 8.11-8.98 MJ/kg KM arasında değiştiği görülmüştür. Hatların ME ve NEL içerikleri, istatistikî olarak farklılık göstermiş, gerek ME gerekse de NEL içeriği DA-YR-13-270/1 hattında en yüksek çıkmıştır. DA-YR-13-270/1 hattında ME değerinin yüksek bulunmasının nedeni; bu hattan fermantasyon sonucu açığa çıkan *in vitro* GÜ ile HP içeriğinin yüksek olması gösterilebilir.

SONUÇ

Çalışmadan elde edilen veriler değerlendirildiğinde, mevcut ayçiçeği hatlarının arasındaki farklılıklar nedeniyle, *in vitro* gaz üretimi ve bundan hesaplanan CH₄, ME ve NEL düzeyleri farklı bulunmuştur. Ayçiçeği hatlarına ait HP, HY, HK, ADF, NDF, HES ve SOM düzeyleri istatistiki olarak birbirinden farklılık göstermiştir.

KAYNAKLAR

- AOAC, 1990. Official method of analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. pp. 66-68.
- Atakişi İ, 1999. Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı. Tekirdağ Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayınları No:148,s.14, Tekirdağ.
- Ayaşan T, Ergül Ş, Ülger İ, Kaliber M, Baylan M, Mızrak C, Dinçer MN, Erten HE, Barut H, Ezici AA, Aykanat S, Yaktubay S, 2017. Determination of the nutritive value of some durum wheat varieties developed using *in vitro* gas production technique. IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress, 22-26 August 2017. Roma, Italy.
- Ayasan T, Çil A, Ergül Ş, Ülger İ, İnci, H, Çil AN, Şahin V, Burun H, Kalebaş C, 2018a. Bazı Ayçiçeği Çeşitlerinin *In Vitro* Gaz Üretim Tekniği Yardımıyla Besleme Değerinin Tespiti. Uluslararası Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 1(1): 1-11.
- Ayaşan T, Ülger I, Kaliber M, Ergül Ş, Mart D, Türker M 2018b. Comparison of *In Vitro* Gas Production, Nutritive Value, Metabolizable Energy And Organic Matter Digestibility Of Some Chickpea Varieties. Iranian Journal of Applied Animal Science, 18(1):131-136.
- Canbolat Ö, Kara H, Filya İ, 2013. Bazı Baklagil Kaba Yemlerinin *In Vitro* Gaz Üretimi, Metabolik Enerji, Organik Madde Sindirimi ve Mikrobiyal Protein Üretimlerinin Karşılaştırılması. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 27(2):71-81.
- Çil A, Çil AN, Kaya N, Kılı F, 2011a. Çukurova koşullarında II. ürün olarak yetiştirilen bazı yağlık ayçiçeği hibritlerinin agronomik performanslarının belirlenmesi. Türkiye IV. Tohumculuk Kongresi, 14-17 Haziran 2011, Samsun. s 438-443.
- Çil A, Çil AN, Evcı G, Kılı F, 2011b. Bazı yağlık ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) hibritlerinin Çukurova koşullarında bitkisel ve tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. Türkiye IX. Tarla Bitkileri Kongresi, 12-15 Eylül 2011, Bursa, s 996-999.

- Demirel A, 2014. Kırşehir ekolojik koşullarında bazı yağlık ayçiçeği çeşitlerinin verim ve verim öğelerinin belirlenmesi. Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, s 83, Kırşehir.
- Ergen Y, Sağlam C, 2005. Bazı Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) Çeşitlerinin Tekirdağ Koşullarında Verim Ve Verim Unsurları. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(3):221-227.
- Ergül Ş, Ayaşan T, Çil A, Ülger İ, Kaliber M, Çil AN, Şahin V, Burun H, 2017. Effect of varieties on potential nutritive value of sunflower (*Helianthus Annuus L.*) lines using in vitro methods and gas production technique. 8th International Balkan Animal Science Conference (BALNIMALCON 2017), 6-8 September 2017, Prizren, Kosovo.
- Goel G, Makkar HPS, Becker K, 2008. Effect of sesbania sesban and carduus pycnocephalus leaves and fenugreek (*Trigonella Foenum-Graecum L*) seeds and their extract on partitioning of nutrients from roughage and concentrate-based feeds to methane. Animal Feed Science Technology, 147 (1-3):72-89.
- Gül V, Öztürk E, Polat T, 2016. Günümüz Türkiye'sinde Bitkisel Yağ Açığını Kapatmada Ayçiçeğinin Önemi. Alinteri, 30(B): 70-76.
- Kilicalp N, Avci M, Hizli H, Hatipoğlu R, Ayaşan T, 2017. Botanical composition and in situ dry matter degradability of legume-grass mixture pasture fertilized with different amounts of nitrogen. International Conference on Agriculture, Forest, Food Sciences and Technologies, ICAFOF 2017 Cappadocia, Turkey.
- Kılıç Ü, Sarıççek BZ, 2006. *In Vitro* Gaz Üretim Tekniğinde Sonuçları Etkileyen Faktörler. Hayvansal Üretim, 47(2): 54-61.
- Menke KH, Raab L, Salewski A, Steingass H, Fritz D, Schneider W, 1979. The Estimation Of The Digestibility And Metabolizable Energy Content Of Ruminant Feedstuffs From The Gas Production When They Are Incubated With Rumen Liquor. The Journal of Agricultural Science, 93(1): 217-222.
- Menke KH, Steingass H, 1988. Estimation Of The Energetic Feed Value Obtained From Chemical Analysis And Gas Production Using Rumen Fluid. Journal of Animal Research Development, 28, 7-55.
- Özelçam H, İpçak HH, Özüretmen S, 2017. Feed Value Of Sunflower Heads In Different Varieties. International Journal of Agriculture, Environment and Bioresearch, 2(4):58-63.
- Polatlı O, 2013. Çerezlik ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) populasyonlarında dane özellikleri ve özellikler arası ilişkiler. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Sevim B, Ayaşan T, Kaliber M, Mizrak C, Ergül Ş, Ülger İ, Aykanat S, Ucak AB, 2017. Effect of varieties on potential nutritive value of barley using *in vitro* methods and gas production technique. 8th International Balkan Animal Science Conference (BALNIMALCON 2017), 6-8 September 2017, Prizren, Kosovo.
- SPSS (Statistical Package for the Social Sciences for Windows), 1999. Spps Inc., Chicago, Illinois, USA.
- Şimşek S, Sinan NS, 2000. Çukurova'da farklı ekim sıklıklarında yetiştirilen bazı ayçiçeği (*Helianthus Annuus L.*) çeşitlerinin tarımsal ve teknolojik özellikleri üzerinde bir araştırma. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Van Soes PJ, Robertson JD, Lewis BA, 1991. Methods For Dietary Fibre, Neutral Detergent Fibre And Non-Starch Polysaccharides In Relation To Animal Nutrition. Journal of Dairy Science, 74(10): 3583-3597.

Süt Sığırlarında Korunmuş Metiyonin ve Lizin Beslemesinin Rumen Mikroflorası İle Süt Verim ve Kompozisyonu Üzerine Etkileri

Kazım BİLGEÇLİ^{1*} Aydan YILMAZ²

ÖZET: Bu çalışma ile süt sığırlarında amino asit (AA) dengesi, emilebilir AA kaynakları, esansiyel AA ihtiyacı, kaplanmış metiyonin (MET) ve lizin (LİZ) ile kaplama teknolojileri ve korunmuş MET (KMET) ve LİZ (KLİZ), rumen mikroflorası ve verim ilişkileri irdelenerek, KMET ve KLİZ beslemesinin rumen mikroflorası ile süt verim (SV) ve kompozisyonu üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda, mikrobiyal proteinlerin ideal AA dengesine sahip olmadıkları, mikrobiyal proteindeki AA kompozisyonunu yemle alınan rumende yıkıma dirençli protein (RYDP) ve rumende yıkılabilir protein (RYP)'nin belirlediği, maksimum performans ve verim için rasyonun RYDP, RYP ve AA bakımından dengelenmesi gerektiği, duodenal AA kompozisyonunun mikrobiyal populasyon ve rasyon proteinindeki varyasyonlardan etkilendiği, buğdaygil ağırlıklı hazırlanmış rasyonlarda LİZ'in baklagil ve hayvansal ağırlıklı rasyonlarda ise MET'in sınırlayıcı AA'ler olacağı, KMET ve KLİZ kullanımının sentetiklere göre daha etkili olduğu, KMET'in süt yağı ve verimini artırdığı, erken laktasyon döneminde kaplanmış formda MET ve LİZ'in birlikte kullanıldığı araştırmalarda SV ile birlikte süt protein ve yağında artışlar bulunduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, KMET ve KLİZ'in rumen mikroflorası üzerine herhangi bir olumsuz etkisi olmaksızın SV ile birlikte süt protein ve yağında artışlara neden olduğundan, özellikle erken laktasyon dönemindeki süt sığırlarında birlikte kullanılabileceği kanatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: süt sığırtı, korunmuş, metiyonin, lizin, rumen mikroflorası

Effects of Feeding Protected Methionine And Lysine In Dairy Cattle On Rumen Microflora and Milk Yield And Composition

ABSTRACT : In this study, amino acid (AA) balance in dairy cattle, absorbable AA sources, essential AA requirements, coated methionine (MET), coated lysine (LYS) and coating technologies, relationships between protected MET (PMET), protected LİZ (PLYS), rumen microflora and yield is examined thoroughly. In this way, it is aimed to investigate the effect of PMET and PLYS feeding on rumen microflora and milk yield (MY) and composition. As a result of the study, it is indicated that microbial protein does not have ideal AA balance; AA composition in microbial protein is determined by rumen undegradable protein (RUP) and rumen degradable protein (RDP); for the maximum performance and yield, formulation needs to be balanced in terms of RDP, RUP and AA; duodenal AA composition is influenced by microbial populations and protein variation of formulation; MET is limiting aminoacid in grain based formulation and LYS is limiting AA in formulation based on legumes and animal protein source; protected AA are more effective than syntetic AA, PMET has positive effect on milk fat and MY; using MET and LYS, protected on early lactation period, increased milk fat and MY. As a consequence, since PMET and PLYS have no negative impact on rumen microorganisms, it is concluded that especially early lactation period PMET and PLYS can be used together to increase milk protein and fat and MY.

Key words: dairy cattle, protected, methionine, lysine, rumen microflora

¹ Kazım BİLGEÇLİ (Orcid ID: 0000-0001-5727-8300), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye

² Aydan YILMAZ (Orcid ID: 0000-0002-3091-2954), Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yemler ve Hayvan Besleme Bölümü, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Kazım BİLGEÇLİ, e-mail: kbilgecli@gmail.com

GİRİŞ

Glikoneogenesis ve okside oldukları zaman karbondioksit açığa çıkararak metabolik enerji için gerekli olan azotlu metabolitlerin sentezinde görev alan amino asit (AA)'lerin, süt verimi (SV) ve metabolik protein kullanım etkinliğini iyileştirdikleri, yemden yararlanma oranını düşürdükleri, metabolik rahatsızlıkları azalttıkları ve bağışıklık sistemini düzenledikleri açıklanmıştır (Sloan, 2002). Yine, süt sığırlarının dengeli rasyonlarla beslenmesi durumunda metiyonin (MET) ve lizin (LİZ)'in iki sınırlayıcı amino asit (SAA) olduğu da bildirilmiştir (Anonymus, 2001). Yapılan çalışmalar, MET ve LİZ gibi AA'lerin süt proteini (SP)'ni artırmanın ötesinde oldukça önemli başka fonksiyonları olduğunu da ortaya koymaktadır. Süt verimi için azotun sadece %12-36'sı kullanılmakta ve süt protein sentezinin bunun içindeki payı oldukça sınırlı kalmaktadır. Geriye kalan %64-88'lik kısım ise buharlaşma veya sızma yolu ile dışarı atılmaktadır (Moorby ve Theobald, 1999; Castillo ve ark., 2000; Spears ve ark., 2003). Bununla birlikte, süt sığırları işletmelerinde sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi için besin maddelerinin en etkin şekilde değerlendirilerek verime dönüştürülmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada, süt sığırlarında korunmuş metiyonin (KMET) ve lizin (KLİZ) beslemesinin rumen mikroflorası ile SV ve kompozisyonu üzerindeki etkileri irdelenerek hayvan yetiştiricilerine katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

Amino Asit Dengesi, Emilebilir Amino Asit Kaynakları ve Esansiyel Amino Asit İhtiyacı

Ruminantlarda performansın artırılmasında toplam AA'lerin yanında bireysel AA kullanımı global düzeyde üzerinde durulan bir konu haline gelmiştir. Amino asit dengesinde ilk ve en önemli nokta, yaşama payı ve performans için en fazla ihtiyaç duyulan AA'lerin optimal düzeyde ve yeterli miktarda sağlanmasıdır. Bu da mikrobiyal protein (MP) veya ince bağırsakta emilen proteinlerin dikkate alındığı modern besleme sistemleri ile optimize

edilmiş formülasyonlarla mümkündür (Anonymus, 1992). Böylece, emilebilir AA'lerin %50'sinden fazlasını sağlayan MP sentezi artar. Bakteri, protozoa ve mantarların hücre proteinleri ile rumende fermente olmadan direkt incebağırsağa geçen besin maddeleri toplamından oluşan MP'in ince bağırsak sindirilebilirliği %85 civarında olup yağsız doku ile sütte bulunan AA'lere eşdeğer bir profile sahiptir. Bununla birlikte, ideal AA dengesine sahip değildir.

Bir diğer emilebilir AA kaynağı ise, rumende yıkıma dirençli protein (RYDP)'lerdir. Protein tabiatında olmayan protein kaynakları dışındaki yem ham maddeleri, az miktarlarda da olsa RYDP içerirler. Fakat RYDP'yi artırmak rumen mikroorganizmalarının gelişimi ve MP sentezi için gerekli olan rumende yıkılabilir protein (RYP) miktarını sınırladığından her zaman olumlu sonuçlar vermez. İnce bağırsağa gelen net protein akışının değişmesine neden olur. Mikrobiyal proteinler SV ve büyüme için gerekli olan birçok esansiyel amino asit (EAA) ihtiva etmekle birlikte, RYDP kaynağı bir veya daha fazla AA bakımından yetersiz kalabilmektedir. Tahıl kökenli RYDP kaynakları arpa ve mısırla birlikte kullanıldığında LİZ, baklagil ve hayvansal protein kaynaklarınca zengin beslemede MET SAA konumuna geçmektedir.

Ruminal sistemde en baskın mikroorganizma türü bakterilerdir. Maksimum MP sentezi rumende yeterli enerji, N ve mineral varlığında gerçekleşmektedir. Mikrobiyal proteindeki AA kompozisyonunu yemle gelen RYDP ve RYP belirler. Rumende yıkıma dirençli protein miktarı, protein fraksiyonlarının yıkılma ve rumende kalma süresi ile ilişkili olup, rumendeki proteolitik aktivite, rumen mikroorganizmalarının proteinlere ulaşabilme kabiliyeti, kuru madde tüketimi (KMT), yem hammaddelerinin fiziksel yapısı, yemin kompozisyonu, proteinlerin çözünebilirliği ve rumen pH'sından etkilenir (Broderick ve ark., 1991). Rumende yıkıma dirençli protein kullanımı ince bağırsağa gelen protein miktarına katkıda bulunurken, on iki parmak bağırsağındaki

sindirim sonucu meydana gelen AA dengesi değişkenlik göstermektedir. Çünkü RYDP kaynaklarından gelen AA kompozisyonu, MP sentezi sonrası açığa çıkan AA kompozisyonundan farklıdır. Bu durum özellikle AA kompozisyonu mikrobiyal AA'lerden farklı olan mısır gluteni ve tıy unu kullanımında ortaya çıkmaktadır (Calsamiglia ve Stern, 1993).

Rumende yıkılabilir protein amonyak, AA ve peptitler için oldukça önemlidir. Ayrıca, maksimum karbonhidrat sindirimi ve MP sentezi için de RYP'ye ihtiyaç vardır (Anonymus, 2018). İhtiyacın altında kaldığında, karbonhidrat sindirim ve sentezi, KMT, SV, SP ve süt yağı düşmektedir. Yapılan birçok çalışmada, MP sentezinin gereksinimin altında kaldığı durumlarda, SV ve SP'nin düşmesinin yanında, hayvanların canlı ağırlık kaybettikleri ve üreme problemleri ile daha sık karşılaştığı ifade edilmektedir (Yavuz, 2001). Bu nedenle maksimum verim ve performans için, rasyon RYDP, RYP ve AA'ler bakımından dengelenmelidir.

Rumende üretilen mikrobiyal AA miktarını tahmin etmek oldukça güç olup, rumende karbonhidrat ve proteinlerin miktarı, senkronizasyonu, pH'sı, içeriğinin devir hızı ve mikroorganizmaların tiplerine bağlıdır (Anonymus, 2018). Bununla birlikte, hayvanların KMT'lerine bağlı olarak yemlerin rumenden geçiş hızları birbirinden farklı olup, ince bağırsağa geçen MP'den gelen AA miktarını değiştirir. Bu da duodenal AA kompozisyonun mikrobiyal popülasyon ve rasyon proteinindeki varyasyonlardan etkileneceğini göstermektedir. Bu nedenle, farklı yemlerle beslemede üretilen MP'in AA profilini tahminde varyasyonlardan sorumlu faktörler iyi tanımlanmalı ve göz önünde bulundurulmalıdır (Boisen ve ark., 1999).

Bugünkü bilgi düzeyi, süt sığırlarının yaşama, büyüme, üreme, gebelik ve verim için ihtiyaç duydukları AA gereksinimlerini doğru bir şekilde belirlemek için yeterli değildir. Halen Rulquin ve Verite (1993) tarafından önerilen ve daha sonrasında Anonymus (2001) tarafından da

kabul gören yanıt eğrisi kullanılmaktadır. Optimum SP için MP'de LİZ %7.2 MET ise % 2.4 seviyesinde olmalıdır. Fakat özellikle mısıra dayalı beslemenin yapıldığı durumlarda LİZ %6.7'nin üzerine çıkamamaktadır. Bu nedenle pratik rasyon hazırlamada Anonymus (2001)'in tavsiye ettiği MP'de LİZ %6.66 ve MET % 2.22 kullanılmaktadır. Burada MP'deki MET seviyesinin ulaşılabilen LİZ seviyesine bağlı olduğu unutulmamalıdır. Bunun için ilk olarak MP' deki LİZ seviyesini istenilen düzeye çıkarmak ve aşırı MET beslemesini önlemek için LİZ/MET oranı (3.04:1.00) sabit tutulmaya çalışılmalıdır. Bu iki AA'in hayvanlara dışarıdan verilmesi süte proteini 1g/kg/gün artırmaktadır. Erken laktasyonda AA ilavesi orta laktasyona göre daha iyi yanıt vermektedir (Robinson ve ark., 1998).

Kaplanmış Metiyonin Lizin ve Kaplama Teknolojileri

Amino asitlerin kaplanmasına olan ilgi 1960'lı ve 1970'li yıllarda damar içi MET uygulaması sonrasında MET'in abomasum ve incebağırsakta görülmesinin ardından artmıştır. Gelişen ve laktasyondaki süt sığırları için MET'in SAA olduğunu vurgulanmıştır (Chalupa, 1975). Sonrasında gündeme gelen kaplanmış AA'lerin çalışma mekanizması, pH'ya duyarlı ham maddeler ile kaplanan AA'lerin rumen pH'sından etkilenmeden abomasuma geçmesi ve pH seviyesi düşük olan abomasumda pH'ya duyarlı bağların çözünerek abomasumda serbest hale geçmesi esasına dayanır. Yağ, karbonhidrat ile yüzey korumalı, lipit ve pH'ya duyarlı polimerler ile kaplanmış farklı kaplama materyallerinin kullanıldığı teknolojik ürünler bulunmaktadır (Charles ve ark., 2013; Abbasi ve ark., 2018). Korunmuş MET'ler, stabilitesini ortalama 5.4 rumen pH'sında %94 oranında korurken, 2.9 abomasum pH'sında MET salımını gerçekleştirirler (Papas ve ark., 1984). Bu özellikleri nedeni ile korunmuş AA kullanımının rumen bakterileri üzerinde etkisiz olduğu bildirilmiştir. Metiyonin pek çok AA gibi hızlı

yıkıma uğramamakla birlikte, süt sığırı yemlerine MET katkısı korunmuş olması durumunda daha etkilidir. Korunmuş MET'in, süt yağı ve yağa göre düzeltilmiş SV'ni artırdığı bildirilmiştir (Overton ve ark., 1996; Broderick ve ark., 2008). Lizin hidroklorit trigliserit, yağ asitleri ve yağ asitlerinin kalsiyum tuzları ile kaplandığında sindirilebilirliği %100 iken, LİZ sülfatın ki %86.7 olarak tespit edilmiştir (Wu ve ark., 2012). Oniki parmak bağırsağından alınan örneklerde lizine rastlanmadığından korunmamış L-lysine-HCL'in ruminantlar için uygun bir form olmadığı ortaya koyulmuştur (Bernard ve ark., 2004).

Korunmuş Metiyonin Lizin, Rumen Mikroflorası ve Verim İlişkileri

Metiyonin, LİZ ve treonin sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü derecede SAA'lerdir (Nimrick ve ark., 1970; Storm ve Orskov, 1984). Pekçok yemde MET ve LİZ'in toplam AA'deki paylarının yüksekliği, RYDP ile sağlanan LİZ'in toplam EAA ihtiyacına katkısı ve LİZ ile MET'den sentezlenebilen sistinin ince bağırsak sindirilebilirliğinin diğer AA'lerden düşüklüğü nedeniyle başlıca MET ve LİZ SAA'lerdir (Bozak ve ark., 1986; Crooker ve ark., 1986; Schwab ve ark., 1986; Crooker ve Fahey, 1987). Süt verimi ve protein sentezi için MET ve LİZ en önemli iki sınırlayıcı EAA'tir (Schwab ve ark., 1992; Rulquin ve ark., 1993).

Birçok bakteri ve protozoa ile bunların kombinasyonu tarafından homoserin, sistationin ve homosistinden MET sentezlendiği ortaya konulmuştur (Or Rashid ve ark., 2001). *L*, *D* ve *DL* olmak üzere MET'in üç farklı sentetik formu bulunmaktadır (Baker, 1994). Lipit biyosentezinin transmetilasyon reaksiyonunda metil donör olması yetersizliğinde çoğu zaman süt yağ sentezini olumsuz etkiler (Robinson ve ark., 1998). Lipitler başta protozoalar olmak üzere rumen mikroorganizmaları tarafından enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Metiyonin ve hidroksi MET kullanımı polar lipit ve diğer lipit öncüllerinin sentezini artırır, böylece rumen mikroorganizmaları asetat ve glikozu uzun

zincirli yağ asitlerine dönüştürebilir (Patton ve ark., 1968). Fakat serbest AA'ler rumen mikroorganizmaları tarafından çok hızlı bir şekilde amonyağa dönüştürülür (Salsbury ve ark., 1971). Sentetik MET'ler ise emilim için ince bağırsağa geçmeden önce rumen bakterileri tarafından metabolize edilir. Metiyonin hidroksi analogları (MHA) ve DL-MET'in bakteriyel N ve besin maddeleri sindirimi (Polan ve ark., 1970; Gil ve ark., 1973) ile rumen sıvısında mikrobiyal aktiviteyi artırdıkları kaydedilmiştir (Patton ve ark., 1968). Diğer taraftan, protein sentezi ve metilasyonda kullanılabilmesi için, biyokimyasal olarak MHA'ların rumen mikroorganizmaları tarafından L-MET formuna dönüştürülmesi de gerekmektedir. Bunun için D-MET rumen mikroorganizmaları tarafından enzimatik olarak okside edilerek α -keto aside daha sonra transaminasyon yolu ile L-MET formuna dönüştürülür (Camac, 1983). Bu nedenle, MHA ve kaplı formda MET'ler kullanılmaya başlanmıştır. Ancak MHA'lar, akışkan ve kötü kokulu bir yapıya sahiptirler. Bu dezavantajlarından dolayı kalsiyum tuzları ile muamele edilerek bu özellikleri ortadan kaldırılır ve aynı zamanda daha stabil bir hale gelirler.

Ruminantların LİZ'ce yetersiz beslendikleri de bir gerçektir (Chandar ve ark., 1951). Yapılan çalışmalar, siliyat protozoaların α - ϵ diaminopimelik asitten ve hücre duvarında α - ϵ diaminopimelik ihtiva eden bazı rumen bakterilerinden LİZ sentezlendiğini ortaya koymuştur (Onodera ve Kandatsu, 1973, 1974). Rumende LİZ *Escherichia coli* bakterilerinin iki farklı türü tarafından bütirik asit, asetik asit ve amonyağa dönüştürülürken, siliyat protozoaların LİZ sentezi son ürünü olarak pipekolat (pipekolik asit) ortaya çıkar (Onodera, 1972). Yüksek verimli süt sığırları için EAA olan lizin (Polan ve ark., 1991; Anonymus, 2001), protein sentezinde de (King ve ark., 1991) görev alır. Ayrıca süt üretimi, dokuların bakım ve onarımı ile üreme için de gerekli bir AA olup, yağın hücrel yapılar taşınmasından sorumlu olan karnitin de bir bileşenidir (Rebouche ve Seim, 1998). Tek bir

EAA sınırlayıcı hale geldiğinde, diğer emilebilir AA'lerin protein üretimi ve yararlanımı düşmeye başlar. Lizin ve MET süt protein sentezinde en önemli iki SAA'tir (Schwab ve ark., 1976; Polan ve ark., 1991; Armentano ve ark., 1997). Özellikle mısır, mısır silajı ve mısır yan ürünlerinin yoğun olarak kullanıldığı rasyonlarda LİZ sınırlayıcı konumdadır (King ve ark., 1991). Ancak LİZ'deki potansiyel sorun, ince bağırsaktaki sindirim düzeyindeki değişkenliktir. Lizin, sıcaklık ve nemin bulunduğu ortamlarda şekeri indirger ve AA'ler ile indirgen şekerler arasında genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bu olay (*Maillard Reaksiyonu*) neticesinde sindirilemeyen nihai ürünler meydana gelir. Bu durum LİZ'in biyoyararlılığını düşürür. Bu nedenle, LİZ kaplanmış formda kullanılmalıdır. Ancak düzensiz yapıları ve higroskopik olmaları nedeni ile kaplanmaları ve yönetilmeleri oldukça güçtür (Ordway ve Aines, 2010).

Geç laktasyonda bulunan Holstein ırkı süt sığırlarında korunmamış MET ve LİZ kullanımının ruminal fermentasyonu düzenlediği, ancak bu etkinin süt üretimi ve bileşenlerinde belirgin bir değişiklikten ziyade, enerjinin vücut dokularına nüfuz etmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Yi Hua Chung, 2003).

Erken laktasyon boyunca KMET ilavesinin süt sığırlarında SV'ni artırmadığı ancak sütteki protein miktarını iyileştirdiği saptanmıştır (Casper ve Schingoethe, 1988). Doğuma iki hafta kala ile doğumdan sonra ki 12 hafta süresince KMET ilavesinin (15 g/hayvan) ilk 6 hafta SV'nde artış eğilimi gösterdiği, sütte protein oranını ise arttırdığı ($P<0.01$) bildirilmiştir (Robert ve Sloan, 1994). Yine, süt protein sentezi ile SV için MET'in birinci SAA olduğu ve mısır-soya küspesine dayalı rasyonlara KMET ilavesinin (15 g/gün) SV'nde yaklaşık %7 artış sağladığı saptanmıştır (Illg ve ark., 1987). Rumende yıkılabilirliği düşük protein kaynaklarıyla beslenen süt sığırlarında SV'nin KMET katkılı soya küspesiyle beslenen süt sığırları ile benzer olduğu tespit edilmiştir (Schingoethe ve ark.,

1988). Bazı araştırma sonuçlarında DL-MET ile beslemede sütte protein oranının arttığı ($P<0.05$) bildirilirken (Yang ve ark., 1986; Casper ve ark., 1987), bazısında (Papas ve ark., 1984) bir değişiklik olmadığı kaydedilmiştir. Metiyonin ilavesi ile sütte yağ oranı artarken ($P<0.05$) (Yang ve ark., 1986), bazen de değişmemiştir (Schwab ve ark., 1976). Yüksek verimli süt sığırlarında KMET kullanımıyla SV, SP ve kazeininde önemli artışlar (linear $P<0.23$, $P<0.68$, $P<0.79$) gözlenmiştir (Overton ve ark., 1998). Rasyon RYDP konsantrasyonunun artmasıyla SP'nin arttığı ($P<0.05$) tespit edilmiştir (Wright ve ark., 1998). Yapılan bir çalışmada, MHA'nun SV'ni artırdığı ($P<0.05$) saptanmıştır (Piepenbrink ve ark., 2004). Korunmuş MET'in kolin metabolizmasını pozitif yönde etkileyebileceği, bunun sonucu olarak da karaciğerdeki çok düşük yoğunluktaki lipoproteinlerin sentezini uyaracağı kaydedilmiştir (Brusemeister ve Südekum, 2006). Farklı konsantrasyonlarda AA kullanımının besin madde sindirilebilirliği ve uçucu yağ asitleri konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, *2-hidroksi-4-metil-thio-butanoik asit (HMB)* kullanılmış ve HMB'nin rumen mikro organizmaları tarafından substrat olarak kullanıldığı ve rumen fermentasyonunu situmule ettiği bildirilmiştir (Noftsger ve ark., 2005).

Korunmuş MET ve LİZ'in süt sığırlarında tek başına ve birlikte etkilerini belirlemek üzere yapılan bir çalışmada, birlikte verilen grupta SV'nin diğer gruplardan daha yüksek ($P<0.05$) olduğu gözlenmiştir (Trinacty ve ark., 2009). Yemle sağlanan ve bir MET analogu olan 2-hidroksi-4-(metilo) bütanoik asit isopropyl esteri (HMBi)'nin SV ve kompozisyonu üzerine olan etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada HMBi kullanımı ile SV'nde önemli bir düzeyde artış saptanmazken, SP ve yağı artmış (linear $P<0.05$, $P<0.087$), süt üre seviyesi ise azalmıştır (linear $P<0.01$) (Phipps ve ark., 2008). Süt sığırlarında KLİZ ve KMET'in tek başına ve birlikte etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise SV, KMET + KLİZ kullanımında kontrol

grubuna göre artmış ($P<0.05$), süt yağı kontrol grubunda diğer gruplardan yüksek ve SP ise tüm deneme gruplarda ($P<0.05$) artmıştır. Pik sonrası KLİZ kullanımının verime olan yansımalarının araştırıldığı çalışmada, KLİZ kullanımı ile günlük SV 36 kg ve üzeri olan süt sığırlarının SV, süt yağı ve protein miktarı artarken, 36 kg'ın altında süt veren sığırlarda verim etkilenmemiştir (Bernard ve ark., 2014). Erken ve orta laktasyonda bulunan süt sığırlarında KMET ve KLİZ ilavesinin sütte N, izokalorik ve izonitrojenik konsantrasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneme sonunda %3.9 yağ ilavesi ve KMET ile KLİZ ihtiva eden yem ile beslenen grupta toplam N ve kazein seviyesi artarken ($P<0.05$), yağ ilave edilmeyen grupta değişmemiştir. Korunmuş MET ile LİZ ihtiva eden ve yağ ilave edilen grubun plazma esterlenmemiş yağ asidi ve trigliserid konsantrasyonları daha yüksek bulunmuştur ($P<0.05$) (Chow ve ark., 1990).

SONUÇ

Sonuç olarak, yapılan bilimsel çalışmalar incelendiğinde, kaplı formda bulunan AA'lerin, mikrobiyal popülasyon üzerinde herhangi bir etkisinin bulunmadığı, erken laktasyon döneminde KLİZ ve KMET'in birlikte kullanıldığı durumlarda SV, sütte protein ve yağ oranının artmakla birlikte, sağılan gün sayısı 100'ün üzerinde olan ve düşük süt verimli hayvanlarında bu etkilerin gözlenmediği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Abbasi IHR, Abbasi F, Abd El-Hack ME, Swelum AA, Yao J, Cao Y, 2018. Post Ruminant Effects of Rumen Protected Methionine Supplementation with Low Protein Diet Using Long Term Simulation and In Vitro Digestibility Technique. US National Library of Medicine National Institutes of Health, 8 (1): 36.

Anonymus, 1992. Nutritive Requirements of Ruminant Animals. Protein Nutrient. Agricultural and Food Research Council, Nutrition Abstracts and Reviews, Series B (62), 787-835.

Anonymus, 2001. Nutrient Requirements of Dairy Cattle, <https://profsite.um.ac.ir/~kalidari/software/NRC/HELP/NRC%202001.pdf>. (Erişim Tarihi: 20.02.2019).

Anonymus, 2018. The Principles of Balancing Diets for Amino Acids and Their Impact on N Utilization Efficiency. <http://dairy.ifas.ufl.edu/rns/2012/1SchwabRNS2012.pdf>. (Erişim tarihi: 03.04.2018).

Armentano LE, Bertics SJ, Ducharme GA, 1997. Response of Lactating Cows to Methionine or Methionine Plus Lysine Added to High Protein Diets Based on Alfalfa and Heated Soybeans. Journal of Dairy Science, 1194-1199.

Baker DH, 1994. Utilization of Precursors for L-Amino Acids. In: D.Mello JPF (ed.). Amino Acids in Farm Animal Nutrition. Wallingford, UK: CAB. International, pp. 37-62.

Bernard JK, Chandler PT, West JW, Parks AH, Amos HA, Froetschel MA, Trammell DS, 2004. Effect of Supplemental L-Lysine-HCL and Corn Sources on Rumen Fermentation and Amino Acid Flow to the Small Intestine, Journal of Dairy Science, 87(2): 399-405.

Bernard JK, Pas PT, Chandler C, Sniffen J, Chalupa WR, 2014. Response of Cows to Rumen Protected Lysine After Peak Lactation, The Professional Animal Scientist, 30 (4): 407-412.

Boisen S, Hvelplund T, Weisbjerg MR, 1999. Ideal Amino Acid Profiles as a Basis for Feed Protein Evaluation. Livestock Production Science, 64 (2000): 239-251.

Bozak CK, Schwab CG, Nocek JE, 1986. Changes in Amino Acid Pattern of Feed Proteins Upon Exposure to Rumen Fermentation Using the In Situ Bag Technique. Journal of Dairy Science, 69 (1): 108 (Abstr.)

Broderick GA, Wallace RJ, Orskov ER, 1991. Control of Rate and Extent of Protein Degradation In Physiological Aspects of Digestion and Metabolism in Ruminants (T. Tsuda, Y. Sasaki, and R. Kawashima, eds). Academic Press, pp. 541-592, Tokyo, Japan.

Broderick GA, Stevenson MJ, Patton RA, Lobos NE, Olmos Colmenero JJ, 2008. Effect of Supplementing Rumen Protected Methionine on Production and Nitrogen Excretion in Lactating Dairy Cows. Journal of Dairy Science, 91, 1092-1102.

- Brusemeister F, Südekum KH, 2006. Rumen Protected Choline for Dairy Cows: The In Situ Evaluation of a Commercial Source and Literature Evaluation of Effects on Performance and Interactions Between Methionine and Choline Metabolism. *Animal Research*, 55 (2006): 93-104.
- Calsamiglia S, Stern MD, 1993. A Three Step Procedure to Estimate Postruminal Protein Digestion in Ruminants. *Journal of Dairy Science*, 76 (1): 176.
- Camac JL, 1983. Effect of Protected Methionine on Milk Production in Dairy Cows. Kansas State University Department of Animal Science and Industry, Master Thesis (Printed).
- Casper DP, Schingoethe DJ, Yang CM, Mueller CR, 1987. Protected Methionine Supplementation with Extruded Blend of Soybeans and Soybean Meal for Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 70 (2): 321.
- Casper DP, Schingoethe DJ, 1988. Protected Methionine Supplementation to a Barley Based Diet for Cows During Early Lactation. *Journal of Dairy Science*, 71, 164- 172.
- Castillo AR, Kebreab DE, Beever J, France J, 2000. A Review of Efficiency of Nitrogen Utilization in Lactating Dairy Cows and Its Relationship with Environmental Pollution. *Journal of Animal Feed Science*, 9 (1): 1-32.
- Chalupa W, 1975. Rumen Bypass and Protection of Proteins and Amino Acids. *Journal of Dairy Science*, 58 (8): 1198-1218.
- Chandar, R, Clapham, HM, McNaught, ML, Owen, EC, 1951. The Digestibility of Carotene by the Cow and the Goat as Affected by Thyroxine and Thiouracil. *Biochemical Journal*, 50 (1); 95-9.
- Charles G, Schwab R, Ordway S, 2013. Methionine Supplementation Options Department of Animal and Nutritional Sciences University of New Hampshire Durham, NH 03824.
- Chow JM, DePeters EJ, Baldwin RL, 1990. Effect of Rumen Protected Methionine and Lysine on Casein in Milk When Diets High in Fat or Concentrate are Fed. *Journal of Dairy Science*, 73 (4): 1051-1061.
- Crooker BA, Clark JH, Shank RD, Hatfield EE, 1986. Effect of Ruminant Exposure on the Amino Acid Profile of Heated and Formaldehyde Treated Soybean Meal. *Journal of Dairy Science*, 69 (10): 2648-2657.
- Crooker BA, Fahey CG, 1987. Effects of Ruminant Exposure Upon the Amino Acid Profile of Feeds. *Canadian Journal of Animal Science*, 67 (4): 1143-1148.
- Gil LA, Shirley RL, Moore JE, 1973. Effects of Methionine Hydoxy Analog on Growth, Amino Acid Content and Catabolic Products of Glucolytic Rumen Bacteria In Vitro. *Journal of Dairy Science*, 56 (6): 757-762.
- Illg DJ, Sommerfeldt JL, Schingoethe DJ, 1987. Lactational and Systemic Responses of High Producing Dairy Cows to The Addition of Protected Methionine in Soybean Meal Diets. *Journal of Dairy Science*, 70 (3): 620-629.
- King KJ, Bergen WG, Sniffen CJ, Grant AL, Grieve DBV, King L, Ames NK, 1991. An Assessment of Absorbable Lysine Requirements in Lactating Cows. *Journal of Dairy Science*, 74 (8): 2530-2539.
- Moorby J, Theobald M (1999). Short communication: The Effect of Duodenal Ammonia Infusion on Milk Production and Nitrogen Balance of the Dairy Cow. *Journal of Dairy Science*, 82 (11): 2440-2442.
- Nimrick K, Hatfield EE, Kaminski J, Owens FN, 1970. Qualitative Assessment of Supplemental Amino Acid Needs for Growing Lambs Fed Urea as the Sole Nitrogen Source. *Journal of Nutrition*, 100 (11): 1293-300.
- Noftsker S, St Pierre NR, Sylvester JT, 2005. Determination of Rumen Degradability and Ruminant Effects of Three Sources of Methionine in Lactating Cows. *Journal of Dairy Science*, 88 (1): 223-237.
- Onodera R, Kandatsu M, 1972. Conversion of Lysine to Pipecolic Acid by Rumen Ciliate Protozoa. *Agricultural and Biological Chemistry*, 36 (11): 1989-1985.
- Onodera R, Kandatsu M, 1973. Synthesis of lysine from α , ϵ -Diaminopimelic Acid by Mixed Ciliated Rumen Protozoa. *Nature New Biology*, 244, 31-32.
- Onodera R, Kandatsu M, 1974. Formation of Lysine from α , ϵ -Diaminopimelic Acid and Negligible Synthesis of Lysine from Some Other Precursors by Rumen Ciliate Protozoa. *Agricultural and Biological Chemistry*, 38 (5): 913-920.

- Or Rashid MM, Onodera R, Wadud S, 2001. Biosynthesis of Methionine from Homocysteine, Cystathionine, and Homoserine Plus Cysteine by Mixed Rumen Microorganisms In Vitro. *Applied Microbiology Biotechnology*, 55 (6): 758-764.
- Ordway R, Aines G, 2010. Feeding Lysine a Nutritionist and Dairy Producer's. High Plains Dairy Conference, Amarillo, Texas, March 06-07, 2010, pp:109-116.
- Overton TR, La Count DW, Cicela TM, Clark JH, 1996. Evaluation of a Ruminally Protected Methionine Product for Lactating Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 79 (5): 631– 638.
- Overton TR, Emmert LS, Clark JH, 1998. Effects of Sources of Carbohydrate and Protein and Rumen Protected Methionin on Performance of Cows. *Journal of Dairy Science*, 81(1): 221-228.
- Papas A, Sniffen CJ, Muscato TV, 1984. Effectiveness of Rumen Protected Methionine for Delivering Methionine Postruminally in Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 67 (3): 545-552.
- Patton RA, McCarthy RR, Griel Jr LC, 1968. Lipid Synthesis by Rumen Microorganisms. I. Stimulation by Methionine In Vitro. *Journal of Dairy Science*, 51, 1310-1311.
- Phipps RH, Reynolds CK, Givens DI, Jones AK, Geraert PA, Devillard E, Bennett R, 2008. Effect of 2-Hydroxy-4-(methylthio) Butanoic Acid Isopropyl Ester on Milk Production and Composition of Lactating Holstein Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 91 (10): 4002-4005.
- Piepenbrink MS, Marr AL, Waldron MR, Butler WR, Overton TR, Vázquez Añón M, Holt MD, 2004. Feeding 2-Hydroxy-4-(methylthio)- Butanoic Acid to Periparturient Dairy Cows Improves Milk Production But Not Hepatic Metabolism. *Journal of Dairy Science*, 87 (4): 1071-1084.
- Polan CE, Chandler PT, Miller CN, 1970. Methionine Hydroxy Analog: Varying Levels for Lactating Cows. *Journal of Dairy Science*, 53 (5): 607-610.
- Polan CE, Cummins KA, Sniffen CJ, Muscato T, Vicini JL, Crooker BA, Clark JH, Johnson DG, Otterby DE, Guillaume B, Muller LD, Varga GA, Murray RA, Peirce Sandner S, 1991. Responses of Dairy Cows to Supplemental Rumen Protected Forms of Methionine and Lysine. *Journal of Dairy Science*, 74 (9): 2997-3013.
- Rebouche CJ, Seim H, 1998. Carnitine Metabolism and Its Regulation in Microorganisms and Mammals. *Annual Review of Nutrition*, 18 (1): 39-61.
- Robert JC, Sloan BK, 1994. The Effect of Supplementation of Corn Silage Plus Soybean Meal Diets with Rumen Protected Methionine on the Lactational Performance of Dairy Cows In Early Lactation. *Journal of Dairy Science*, 77 (1): 92.
- Robinson PH, Chalupa W, Sniffen CJ, Julien WE, Sato H, Watanabe K, Fujieda T, Suzuki H, 1998. Ruminally Protected Lysine or Lysine and Methionine for Lactating Dairy Cows Fed a Ration Designed to Meet Requirements for Microbial and Postruminal Protein. *Journal of Dairy Science*, 81 (5): 1364-1373.
- Rulquin H, Pisulewski PM, Verite R, Guinard J, 1993. Milk Production and Composition as Function of Postruminal Lysine and Methionine Supply: A Nutrient-Response Approach. *Livestock Production Science*, 37 (1): 69–90.
- Rulquin H, Verite R, 1993. Amino Acid Nutrition of Dairy Cows: Productive Effects and Animal Requirements. In *Recent Advances in Animal Nutrition* chap: 4, pp. 55-77. Edited Nottingham University Press, Nottingham. France.
- Salsbury RL, Marvil DK, Woodmansee CW, Haenler GFW, 1971. Utilization of Methionine and Methionine Hydroxy Analog by Rumen Microorganism In Vitro. *Journal of Dairy Science*, 54 (3): 390-396.
- Schingoethe DJ, Casper DP, Yang CM, Illg DJ, Sommerfeldt JL, Mueller CR, 1988. Lactational Response to Soybean Meal, Heated Soybean Meal, and Extruded Soybeans with Ruminally Protected Methionine. *Journal of Dairy Science*, 71 (1): 173-180.
- Schwab CG, Satter LD, Clay AB, 1976. Response of Lactating Dairy Cows to Abomasal Infusion of Amino Acids. *Journal Dairy Science*, 59 (7): 1254-1270.
- Schwab CG, Bozak CK, Nocek JE, 1986. Change in Amino Acid Pattern of Soybean Meal and Corn Gluten Meal Upon Exposure to Rumen Fermentation. *Journal of Animal Science*, 63 (1): 158.
- Schwab CG, Bozak CK, Whitehouse NL, Mesbah MMA, 1992. Amino Acid Limitation and Flow to Duodenum at Four Stages of Lactation. 1. Sequence of Lysine and Methionine Limitation. *Journal of Dairy Science*, 75 (12): 3486–3502.
- Sloan B, 2002. Amino Acid Feeding Concepts. *International Dairy Topics*, 5 (6): 11-14.

- Spears RA, Kohn RA, Young AJ, 2003. Whole Farm Nitrogen Balance on Western Dairy Farms. *Journal of Dairy Science*, 86 (12): 4178-4186.
- Storm E, Orskov ER, 1984. The Nutritive Value of Rumen Micro Organisms in Ruminants. 4. The Limiting Amino Acids of Microbial Protein in Growing Sheep Determined by a New Approach. *British Journal of Nutrition*, 52 (3): 613-620.
- Trinačty J, Křižova L, Richter M, Černý V, Řiha J, 2009. Effect of Rumen Protected Methionine, Lysine or Both on Milk Production and Plasma Amino Acids of High Yielding Dairy Cows. *Czech Journal of Animal Science*, 54(6): 239–248.
- Wright TC, Moscardini S, Luimes PH, Susmel P, McBride BW, 1998. Effects of Rumen Undegradable Protein and Feed Intake on Nitrogen Balance and Milk Protein Production in Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 81 (3): 784-793.
- Wu Z, Bernard JK, Eggleston EB, Jenkins TC, 2012. Ruminally Protected Lysine Supplements Differing in Oleic Acid and Lysine Concentrations. *Journal of Dairy Science*, 95 (5): 2680-2684.
- Yang CMJ, Schingoethe DJ, Casper DF, 1986. Protected Methionine and Heat Treated Soybean Meal for High Producing Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 69 (9): 2348-2357.
- Yavuz HM, 2001. Süt Sığırlarında Beslemenin Döl Verimi Üzerine Etkileri. *Çiftlik Hayvanlarının Beslemesinde Temel Prensipler ve Karma Yem Üretiminde Bazı Bilimsel Yaklaşımlar*. s. 221–224. İstanbul.
- Yi Hua C, 2003. Effects of Free Methionine and Lysine on In Vitro Fermentation and In Vivo Performance and Ruminant Fermentation of Late Lactation Holstein Cows. Louisiana State University LSU Master's Thesis (Printed).

Siyah Asker Sineğinin (*Hermetia illucens* L.) Yem Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi

Uğur SEVİLMİŞ¹, Seyithan SEYDOŞOĞLU², Tugay AYAŞAN^{3*}, Emin BİLGİLİ¹, Deniz SEVİLMİŞ⁴

ÖZET: Gıda, yem ve yakıtta sürekli artan talebin karşılanması ve atıkların, özellikle de organik atıkların yönetilmesi büyük bir küresel problem haline gelmiştir. Mevcut organik atık yönetimi uygulamaları olan anaerobik sindirim, toprak dolgusu, atık arıtma ve kompostlama teknikleri sadece masraflı değil aynı zamanda yeraltı ve yüzey suyu kirliliği ve sera gazı emisyonları oluşturduklarından çevreye olumsuz etkilere de sahiptir. Böcekler, yüksek yağ içeriği, kısa ömür döngüleri ve yüksek üreme hızları nedeniyle biyodizel üretimi için hammadde kaynağı olarak büyük ilgi görmektedir. Ayrıca, yağ ekstraksiyonundan sonra hücre döküntüleri, suda yaşayan hayvanların, kümes hayvanlarının ve çiftlik hayvanlarının yetiştirilmesi için yüksek proteinli bir yem olarak kullanılabilir. Diptera takımına ve Stratiomyidae familyasına ait bir böcek olan Siyah Asker Sineği, (BSF) (*Hermetia illucens*), gıda ile rekabet etmeden, organik atıklar içindeki çoğu besin ve enerjiyi BSF biokütlesine dönüştürme potansiyeline sahiptir. Yeryüzünde atıkları, BSF'den daha hızlı ve verimli bir şekilde tüketebilecek hiçbir canlı olmadığını gösterilmiştir. Bu derlemede, BSF larva küspesi ile ağırlıklı olarak tavuk ve balık besleme konusunda yapılmış uluslararası çalışmalar bir araya getirilmiştir. Siyah asker sineği ile büyükbaş ve küçükbaş hayvan besleme konusunda ise dünyada erişilebilir çalışma olmamasına rağmen bazı memelilerde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca BSF dışındaki diğer böcekleri içeren memeli besleme çalışmaları da bu konuda yapılabilecek çalışmalara temel sağlayabilecek düzeydedir.

Anahtar Kelimeler: Siyah asker sineği, larva, küspe, hayvan besleme

Evaluation of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens* L.) as a Feed Source

ABSTRACT: Meeting the increasing demand for food, feed and fuel and managing waste, especially organic waste, has become a major global problem. Existing management practices for organic wastes like anaerobic digestion, landfill, waste treatment and composting techniques are not only costly, but also have negative impacts on the environment as they generate ground and surface water pollution and greenhouse gas emissions. Insects have attracted great attention in recent years as a source of raw materials for biodiesel production due to their high fat content, short life cycles and high reproduction rates. In addition, cell debris after oil extraction can be used as a high protein feed for the rearing of aquatic animals, poultry and livestock. The Black Soldier Fly (*Hermetia illucens*), an insect belonging to the order Diptera and the family Stratiomyidae, has the potential to convert most nutrients and energy from organic waste into BSF biomass without competing with human food. It has been shown that there are no living things on earth that can consume wastes faster and more efficiently than BSF. In this article, it is aimed to review international studies on feeding with BSF larvae meal especially chicken and fish. Although there are no accessible studies in the world about feeding cattle and sheeps with black soldier flies, some different mammals have been studied. In addition, mammal feeding studies including insects other than BSF are at a level that can provide the basis for the studies that can be conducted in this field.

Keywords: Black soldier fly, larvae, meal, animal feeding

¹ Uğur SEVİLMİŞ (Orcid ID: 0000-0003-3820-8387), Emin BİLGİLİ (Orcid ID: 0000-0002-4191-0540), Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Adana, Türkiye

² Seyithan SEYDOŞOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-3711-3733), Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Siirt, Türkiye

³ Tugay AYAŞAN (Orcid ID: 0000-0001-7397-6483), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kadirli Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Osmaniye, Türkiye

⁴ Deniz SEVİLMİŞ (Orcid ID: 0000-0003-3030-3160), Osmaniye Yağlı Tohumlar Araştırma Enstitüsü, Osmaniye, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Tugay AYAŞAN, e-mail: tayasan@gmail.com

GİRİŞ

İnsan nüfusundaki artış, protein talebinde bir artışa ve bunun sonucunda da protein bakımından zengin olan çiftlik hayvanlarında üretimin artmasına neden olmuştur (Herrero ve ark., 2015; Mottet ve ark., 2017; Tallentire ve ark., 2018). Hayvan beslenmesinde yaygın olarak kullanılan protein kaynakları, insan beslenmesi ile doğrudan ve dolaylı olarak rekabet eden balık kaynaklı ve bitkisel kaynaklı protein kaynaklarını da içermektedir (Shewry ve Halford, 2002; Van Der Spiegel ve ark., 2013). Akua kültür balıklarının çoğu akua yem kullanılarak üretilmekte ve etçil balık türlerinin yoğun akua kültür üretiminde, ana yem bileşenleri olarak yüksek kalitede balık unu (BU) ve balık yağı kullanılmaktadır (Oliva-Teles ve ark., 2015).

Dünyada bilinen bütün canlıların yarısını oluşturan 10 milyondan fazla böcek türü tespit edilmiştir. Bunlar arasında yaklaşık 1.500 böcek türünün insanlar ve hayvanlar için bir protein kaynağı olduğu tahmin edilmektedir (Ng ve ark., 2001). Böcekler, yüksek üreme kabiliyeti, yüksek yem dönüşüm oranı, düşük yem maliyeti ve kolay yetiştirme gibi çeşitli fizyolojik özelliklere sahiptirler. Ayrıca böcekler, antimikrobiyal peptitler üretebilme yeteneği gelişmiş canlılardır (Ratcliffe ve ark., 2014).

Pastor ve ark. (2015), sinek türlerinin organik atıkları yüksek proteinli yemlere dönüştürmek için uygunluğunu incelemişler ve Diptera, Muscidae, Stratiomyidae, Calliphoridae, Sarcophagidae ve Syrphidae'lerin göz önünde bulundurulması gerektiğini belirtmişlerdir. Ev sineği küspesi, doğrudan %50:50 balık unu ve soya küspesi karışımıyla karşılaştırılırsa, toprak kullanımı %98, küresel ısınma potansiyeli %61, enerji kullanımı da %38 azalmaktadır (Van Zanten ve ark., 2015).

Kara ve suda yaşayan hayvanlar için yem maddesi olarak böceklere olan ilgi her yıl artmaya devam etmekte olup, konuyla ilgili artan sayıda yeni bilimsel makale yayınlanmaktadır (Magalhães ve ark., 2017; Dumas ve ark., 2018; Vargás-Abúndez ve ark., 2018). Böcekler, az yer

gereksinimi ile birim alanda yüksek yoğunlukta yetiştirilmekte olup biyolojik dönüşüm oranları da yüksektir (Ooninx ve de Boer, 2012). Bu nedenle, atık yönetiminde sinek larvalarının kullanımı ilgi çekmeye başlamıştır (Čičková ve ark., 2015; Pastor ve ark., 2015).

En fazla dikkat çeken türlerden biri, poliphagous larvalarının (BSFL) insan dışkısı ile beslenip geliştiği bilinen siyah asker sineği (SAS), *Hermetia illucens* L. (Diptera: Stratiomyidae) 'dır (Banks ve ark., 2014). Bu türün özellikle ilgi çekici olmasının bir nedeni, ergin sineğin beslenmemesi ve dolayısıyla hastalık bulaştırıcı bir vektör olmamasıdır (Sheppard ve ark., 2002). Diğer bir nedeni de, larvaların son aşamasında beslenmeyi bıraktıklarından, diğer sinek larvalarından daha fazla yağ barındırmalarıdır (Čičková ve ark., 2015).

Siyah asker sineği (SAS), tropik ve ılıman bölgelere özgüdür (James, 1935). Siyah Asker Sineği, meyveler ve sebzelerden hayvan kalıntılarına ve gübreye kadar geniş bir yelpazede organik madde tüketebilen büyük (13-20 mm) larvalara sahiptir (May, 1961). Siyah Asker Sineği erginleri beslenme davranışı göstermediğinden, larva aşamasındayken büyük bir yağ kütleli biriktirmektedir. Larva aşamasında Siyah Asker Sineği, beslendiği gübre atığını %50'ye kadar azaltabilmektedir (Sheppard ve ark., 1994). Atık tüketen pek çok zararlıdan farklı olarak, Siyah Asker Sineği larvaları bakteri veya hastalık taşıyıcılar ve *Escherichia coli* ve *Salmonella*'yı etkisiz hale getirebilirler (Erickson ve ark., 2004).

Siyah Asker Sineği, *Hermetia* gibi böcekler, ortalama % 42-43 ham protein, % 33 yağ, demir ve çinko gibi mikro besin maddelerini içeren yüksek kaliteli besin maddelerini toplarken; umut verici besin geri kazanma alternatiflerini sunmaktadır (Rumpold ve Schlüter, 2013; Sprangers ve ark., 2017). Siyah Asker Sineğinin larvaları yüksek miktarda protein (%40 kuru madde bazında) içermekle beraber dengeli bir esansiyel amino asit (AA) profiline

sahiptirler (Liland ve ark., 2017; Wang ve Shelomi, 2017). Yağ bakımından, özellikle de orta zincirli yağ asitleri 12: 0 laurik asit bakımından zengin olan doymuş yağ asitlerine sahiptirler (Sealey ve ark., 2011). Çalışmalar, Siyah Asker Sineği prepupa'sının, birçok hayvan türü için kabul edilebilir bir besin olduğunu göstermiştir (Newton ve ark., 1977; Bondari ve Sheppard, 1981).

Böceklerin beslenme durumu, türe ve beslendiği materyale bağlı olarak değişmektedir (Tschirner ve Simon, 2015; Meneguz ve ark., 2018). Siyah Asker Sineği larvalarının doğal yemleri, hayvan gübreleri, insan dışkıları, meyve ve sebze atıkları ve leş gibi ürünleri içermektedir (Rozkosny, 1983; Schremmer, 1984). Siyah Asker Sineği bu biyo atıkları tüketmekte, larva biyokütlesine dönüştürmekte ve olgunlaşmamış kompost ile benzer özelliklere sahip tortuyu geride bırakmaktadır (Xiao ve ark., 2018).

Siyah Asker Sineği, biyokütlesi % 32-58 protein ve % 15-39 yağ (kuru madde bazında) içerir ki bu nedenle evcil hayvanlar için (Bosch ve ark., 2014) ve hayvancılıkta (örneğin kümes hayvanları ve balık) yem üretimi (Makkar ve ark., 2014; Barragan-Fonseca ve ark., 2017) ve biyoyakıtlar açısından değerlidir (Zheng ve ark., 2012; Leong ve ark., 2016).

Yağın kısmi olarak alınmasından sonra Siyah Asker Sineği, %55-65'lik bir protein içeriğine (kuru maddede) sahip olur (Surendra ve ark., 2016). Siyah Asker Sineğindeki lorik asit, antimikrobiyal peptitler ve kitin, larva biyokütlesini daha da üstün bir yem bileşeni yapma potansiyeline sahiptir (Gasco ve ark., 2018). Bazı ülkeler (örneğin, AB, ABD, Kanada, Meksika, Avustralya, Çin, Güney Afrika, Kenya, Uganda) belirli koşullar altında yem üretimi için Siyah Asker Sineği kullanımına izin vermeye başlamıştır (EC, 2017, KEBS, 2017, Ugandan Standards Bureau (UNBS), 2017).

Mevcut Siyah Asker Sineği, biyolojik atık işleme tesisleri, yüksek işleme performansı ile günde birkaç ton ile birkaç yüz ton biyolojik atığı işleyebildiklerinden finansal olarak sürdürülebilir

durumdadırlar (Diener ve ark., 2015). Diener ve ark. (2009), günde larva başına 100-125 mg beslenme oranlarını önermektedir (% 60 nem içeriğiyle). Yetişkin SAS, hayatta kalmak için yiyeceğe ihtiyaç duymaz, ancak bir su kaynağı sağlandığında daha uzun süre yaşadıkları tespit edilmiştir (Tomberlin ve ark., 2002).

H. illucens larvalarının kümes hayvanlarında ve balık yemlerinde balık unu veya soya fasulyesine alternatif olarak kullanımı birçok araştırmacı tarafından önerilmektedir (Makkar ve ark., 2014; Veldkamp ve Bosch, 2015; Renna ve ark., 2017). *H. illucens*'in larvaları, organik atıkları, yüksek larva ağırlığı ile organik katı maddenin indirgenmesi arasındaki dengeyi yaklaşık %42-56'ya kadarki seviyede sağlayarak faydalı besin maddelerine dönüştürebilmektedir (Diener ve ark., 2009). *H. illucens*'in larvaları ayrıca organik atıklardaki mikroflorayı modifiye ederek istenmeyen bakterilerin oluşumunu veya miktarını azaltmaktadır (Yu ve ark., 2011). Larva yem kalitesinin, böceklerin kitlesel olarak yetiştirilmesinde önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir. Çünkü ergin dişilerde daha büyük yumurtalıklar olduğundan küçük dişilerden daha fazla yumurta bırakırlar (Gobbi ve ark., 2013). Bu nedenle, larva yemi kalitesi ve beslenmesi çok önemlidir (Moreau ve ark., 2006).

Balık Yemi Olarak Siyah Asker Sineği

H. illucens larvaları, balık yemine çok benzeyen bir amino asit profiline sahiptir (Elwert ve ark., 2010; Tschirner ve Simon, 2015). Bu durum onları, omnivor balık yetiştiriciliğinde pahalı balık ununa ideal bir alternatif haline getirmektedir. Yetişkin sinekler rahatsız edici bir tür veya mekanik bir hastalık vektörü değildir (Dobermann ve ark., 2019). Küresel balık üretiminin yaklaşık üçte biri doğrudan tüketilmek yerine, hayvansal üretimde yemlerde kullanılmak üzere balık yağı ve balık ununa işlenmektedir (Tveterås ve Tveterås, 2010). Siyah Asker Sineği larvalarının yem katkı maddesi olarak incelenmesi ve endüstriyel ölçekte üretimi son birkaç yılda yoğunlaşmıştır (Wang ve Shelomi,

2017). *H. illucens*'in larvaları, prepupaları ve pupaları başarıyla balık beslemede kullanılmıştır (Bondari ve Sheppard, 1981; Sealey ve ark., 2011; Kroeckel ve ark., 2012; Stankus, 2013; Stamer ve ark., 2014; Barroso ve ark., 2014; Webster ve ark., 2016). Araştırmacılar balık unu ile karşılaştırıldığında, larva küspesinin belirli oranlarda yeme katıldığında, gruplar arasında değişiklik olmadığını göstermiştir.

Siyah Asker Sineği larvaları veya pupa öncesi aşamadaki böcek küspesi, bir dizi su ürünleri türünün yemlerinde başarıyla kullanılmıştır. Bunlar arasında kanal yayın balığı (*Ictalurus punctatus*), mavi tilapia (*Oreochromis aureus*) (Bondari ve Sheppard, 1987), gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) (Sealey ve ark., 2011), turbot (*Psetta maxima*) (Kroeckel ve ark., 2012) ve Atlantik somon balığı (*Salmo salar*) (Lock ve ark., 2014) sayılabilir.

Lock ve ark. (2014) Atlantik somonu yemlerine balık unu yerine, siyah asker sineğinin farklı oranlarda (%25, 50 ve 100) yeme katılmasının yemden yararlanma oranında artış sağladığını ifade etmişlerdir.

Akvaryum balıklarında siyah asker sineği larva ununun balık unu ile ikame edilmesinin büyüme veya performans üzerindeki etkisi bazı balık besleme denemelerinde başarılı bulunmuştur (Lock ve ark., 2016; Magalhães ve ark., 2017; Dumas ve ark., 2018). Siyah asker sineği küspesi, Afrika yayın balığı (*Clarias gariepinus*) ve kanal yayın balığı (*Ictalurus punctatus*) gibi diğer birçok balık türü için uygun bir protein kaynağıdır (Anvo ve ark., 2016).

Bondari ve Sheppard (1981), Siyah asker sineği larvalarını tilapiya ve kanal yayın balığı yemlerinde yem maddesi olarak kullandıkları çalışmalarında, balığın bütün larvaları tüketmeyi reddettiğini, ancak ezildiğinde her iki balık türünün de beslemeye devam ettiğini görmüşlerdir. Büyüme, aroma ve balığın dokusunda önemli bir farklılığın oluşmadığını belirtmişlerdir.. Araştırmacılar siyah asker sineği larvalarının, % 100 olarak ikame edilmesinin, kanal yayın balığı ve tilapiada olumsuz bir etki

yaratmadığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, gökkuşuğu alabalığı sekiz hafta boyunca pupa öncesi aşamada %50 siyah asker sinek küspesi ile beslenmiş, bunun balık büyümesi üzerinde önemli bir etkisi bulunmamıştır. Ayrıca, balık filetosu duyuşsal tekniklerle kalite açısından test edilmiş ve kontrol grubunun yemiyle beslenen balıklarla karşılaştırıldığında önemli bir farklılık bulunmamıştır (Sealey ve ark., 2011).

H. Illucens'ın yeme yüksek oranda katılması, kanal yayın balığı, *Ictalurus punctatus*, gökkuşuğu alabalığı ve kalkanın büyüme performansını düşürmüştür (Kroeckel ve ark., 2012). Somon balığında, yeme *H. illucens* unu katkısının maksimum %25 olmasına izin verilmektedir (Lock ve ark., 2016).

Kanatlı Yemi Olarak Siyah Asker Sineği

Yumurta, ucuz ve yüksek kaliteli protein, temel vitamin ve mineral kaynağıdır (Miranda ve ark., 2015). Tavukların uygun beslenmesi, optimum yumurta üretimi için bir ön koşuldur. Bilim adamlarının, yakın zamanda, kanatlılar için yenilikçi yem bileşeni olarak böcekleri mercak altına almaya başlamalarının sebebi, böceklerden türetilmiş iki ana ürünün (küspe ve yağ), geleneksel protein ve yağ kaynaklarına (soya fasulyesi unu, bitkisel yağların) ikame edilmesinin uygun olabileceğinin tespit edilmesi olmuştur (Bovera ve ark., 2015; De Marco ve ark., 2015; Biasato ve ark., 2016; Biasato ve ark., 2017; Schiavone ve ark., 2017a). Böcekler tavuklar ve diğer kanatlılar için giderek daha çekici hale gelen bir yem kaynağı durumundadır (Makkar ve ark., 2014; Biasato ve ark., 2016). Böcekler, esasen kümes hayvanları için doğal ortamda karşılaştıkları bir besin kaynağıdır. Güve (*Cirina forda*), siyah asker sineği (*Hermetia illucens*), ev sineği kurtçuğunun (*Tenebrio molitor*) yüksek besin değerine sahip olduğu ifade edilmiştir (Van Huis ve ark., 2013; Makkar ve ark., 2014). Bu nedenle Avrupa Komisyonu, yakın zamanda, işlenmiş hayvansal protein kaynaklarının kullanımını onaylamıştır. Avrupa Birliği Komisyonu, su ürünlerinde böceklerin kullanımını onaylarken (Yönetmelik 2017/893/

EC, 2017); kümes hayvanı yemlerinde kullanımını onaylamak için çalışmalar yürütülmektedir (Dabbou ve ark., 2018). Siyah asker sineği, soya fasulyesi unu gibi yemlerin yerine ikame edilebilir durumdadır (Newton ve ark., 2005a). Siyah asker sineği larvaları, protein bakımından soyadan zengin (%37 ila % 63) ve üstün bir amino asit profiline sahiptir (Barragan-Fonseca ve ark., 2017).

Cullere ve ark. (2018), 10 ila 28 günlük bıldırcın yemlerine %10 ila %15 oranında siyah asker sineği larva küspesinin dahil edilmesinin, soya fasulyesi unu ile beslenen bıldırcınlar ile karşılaştırıldığında, performans ve karkas özelliklerinin benzer olduğunu göstermiştir. Yeme siyah asker sineği küspesi dahil edilmesinin, tavukların kan profilini olumlu yönde etkilediği de bildirilmiştir (Marono ve ark., 2017). Karma yem protein seviyesi (Laudadio ve ark., 2012) ve kaynağının (Qaisrani ve ark., 2014) modifikasyonlarının, etlik piliçlerin bağırsak histomorfolojisini, besinlerin sindirim ve emilimini etkilediği de tespit edilmiştir (Wang ve Peng, 2008). Cutrignelli ve ark., (2018), yakın zamanda siyah asker sineği larva unu ile beslenen tavukların bağırsak morfometrisini araştırmış, böcek küspesi ile beslenen hayvanlar ile standart yemle beslenenler arasında önemli farklılıklar bulmuşlardır. Araştırmacılar siyah asker sineği gruplarının duodenumunda standart yemden daha yüksek villi yüksekliği tespit etmiştir. Brits (2017) Japon bıldırcınlarının (*Coturnix coturnix japonica*) % 50 siyah asker sineği ile

beslendiğinde daha yüksek yem tüketimi ve daha iyi bir yemden yararlanma oranı elde edildiğini saptamışlardır.

Yapılan bir çalışmada soya küspesinin siyah asker sineği larvalarından elde edilmiş küspe ile %100 oranında değiştirilmesinin, yem tüketimi ile yumurta tavuğu yavrularının verim performansını 24 ila 45 haftalıkken önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir (Marono ve ark., 2017). Araştırmacılar bu olumsuz etkiyi renge (koyu) ve böcek yeminin lezzetine bağlamışlardır.

Schiavone ve ark., (2017b), yağsız siyah asker sineği küspesinin broilerler için mükemmel bir metabolize edilebilir enerji ve sindirilebilir amino asit kaynağı olarak görülebileceğini tespit etmiştir. Marono ve ark. (2017), yağsız siyah asker sineği larva küspesinin, yem tüketimi ve yumurta üretiminde olumsuz etkiler görünse bile, tavuklarda daha iyi bir yemden yararlanma oranına yol açtığını bildirmişlerdir.

Diğer Hayvan Türlerinin Yemi Olarak Siyah Asker Sineği

Siyah asker sineği ile büyükbaş ve küçükbaş hayvan besleme konusunda erişilebilir çalışmaya rastlanmamasına rağmen domuzlarda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca siyah asker sineği dışındaki diğer böcekleri içeren memeli hayvan besleme çalışmaları da bu konuda yapılabilecek çalışmalara temel sağlayabilecek düzeydedir. Bazı böcek türleriyle soya küspesinin besin içerikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Bazı böcek türleri ve soya küspesinin besin içerikleri

Parametreler	Çekirge küspesi ¹	İpekböceği tırtılı ²	Soya küspesi ³	Ev sineği pupası küspesi (kurutulmuş) ⁴	Siyah asker sineği prepupa küspesi (kurutulmuş) ⁵
Ham protein (%)	53.6	5.3	49.5	76.2	43.2
Ham yağ (%)	26.5	16.4	0.9	14.4	28.0
Ham selüloz (%)	9.2	10.9	7.9	15.7	-
Kül (%)	4.3	12.0	5.9	7.7	16.6
Lysin (%)	-	5.0	3.1	4.9	2.2
Metionin (%)	-	3.0	0.7	1.4	0.8
Treonin (%)	-	4.5	2.0	2.3	1.4
Ca (%)	-	1.0	0.3	0.5	5.4
P (%)	-	2.8	0.7	1.7	0.9

¹Hassan ve ark., (2009); ²Ijaiya ve Eko, (2009); ³National Research Council, (1994); ⁴Pieterse ve ark., (2014); ⁵Newton ve ark., (2005b)

Siyah asker sineği larva ununun, domuz yemlerinde özellikle amino asit, yağ ve Ca içerikleri nedeniyle değerli ve uygun bir bileşen olduğu tespit edilmiştir. Fakat larva küspesinin kül içeriği yüksek bulunmuştur. Larva küspesini içeren yemler, soyaya dayalı bir yem kadar lezzetli bulunmuştur. Kurutulmuş siyah asker sineği prepupa unu, erken süttan kesilmiş domuzlara ikame olarak (%0, 50 veya 100) verilmiş, sonuçta %50 oranında karıştırılmasının iyi performans gösterdiği görülmüştür. Yavru domuzlarda siyah asker sineği larvaları ve soya fasulyesinin küspesinin görünümü ve sindirilebilirliği benzer bulunmuştur (Newton ve ark., 1977).

İpekböceğinin yem olarak kullanımı durumunda yüksek yağ içeriğinden arındırılması gereklidir (Ioselevich ve ark., 2004). Yağsız ipekböceği ununun, Jersey buzağı için besi yemlerinde yer fıstığının %33'üne kadar güvenli olduğu gösterilmiştir. İpekböceği bazlı bir başka çalışmada, bu yemin protein sindirilebilirliğinin, yer fıstığı küspesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Narang ve Lal., 1985). Arpa ve saman diyetiyle beslenen kuzularda farklı düzeylerde patates proteini ilavesinin (%75:25), yağsız ipekböceği unu ile ikame edilmesinin, azot ve enerji bakımından benzer artışlara neden olduğu ortaya konulmuştur (Ioselevich ve ark., 2004). Brezilya'da, büyüme performansında ve karkas özelliklerinde olumsuz bir etkisi olmayan, yağsız ipekböceği unu ile domuz yetiştiriciliğinde yeme soya ile %100'e varan ikameler uygun bulunmuştur. Yemde ikame oranı %50'den yüksek olduğunda, yem yüksek enerji yoğunluğuna veya daha düşük lezzetliliğe sahip olmuştur. Bununla birlikte, düşük alım daha iyi bir yemden yararlanma oranı ile telafî edilmiştir (Coll ve ark., 1992). Hindistan'da domuzlarının beslenmesinde ipekböceği unu kullanımının, karkas, et kalitesi ve kan parametrelerini değiştirmeden, balık unu yerine kullanılabilceği bulunmuştur (Medhi, 2011).

Rusya'da işlenmiş yabancı ev sineği larvaları ile yapılan bir besleme çalışmasında, bu yemin,

domuzların performansı ve sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir (Bayadina ve Inkina, 1980). Ev sineği, bilinen bir patojen taşıyıcısıdır ve kurtçuk yeminin hayvan yemlerine dahil edilmesi, hastalıkların potansiyel yayılmasıyla ilgili endişelere yol açmaktadır.

SONUÇ

Siyah asker sineği larvalarından yağ ekstraksiyonu işlemi sonrası geriye kalan küspenin, tavuk ve balık beslemede kullanımı konusunda birçok olumlu araştırma mevcuttur. AB komisyonu da son yıllarda kademeli olarak böceklerin endüstriyel hayvan beslemesinde kullanımını onaylamaya başlamıştır. Bu konuda daha fazla çalışma yapılmasıyla gerek potansiyel faydalar, gerekse sınırlamalar konusunda daha detaylı sonuçlar elde edilebilecektir.

Büyük ve küçükbaş hayvan yemlerinde yüksek seviyelerde yağ bulunması, rumende lif sindiriminde ve optimum rumen fermantasyonunda olumsuz etki gösterebilir. Bu nedenle, siyah asker sineği larvalarının içerdiği önemli orandaki yağ izole edilerek biyodizel üretiminde kullanılabilir ve arta kalan küspe, ham protein açısından zengin, yem endüstrisinde paha biçilmez bir kaynak olarak yer bulabilir. Siyah asker sineği larva proteinlerinin in vivo sindirilebilirliği iyi düzeydedir. Böcekli yemler (siyah asker sineği larvaları gibi) yüksek düzeyde kül içerir ve bu nedenle özellikle tek mideli hayvanların yemlerine yüksek oranda katılmaları bazı olumsuz etkilere neden olabilir. Sığır ve koyun diyetlerinde siyah asker sineği çalışmaları yetersizdir ve rasyona girme oranlarını optimize etmek için düşük dozlu (<%7) çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Koyun ve büyükbaş hayvan beslemede kullanılacak siyah asker sineklerinin üretiminde mikrobiyal bulaşma ve ağır metal riskinin yüksek olduğu, insan ve hayvan dışkısı yerine bitkisel biyoatıkların (meyve, sebze ve hal artıkları gibi) kullanılması daha uygun olabilir.

Böceklerin yem veya besin bileşenleri olarak fonksiyonel özellikleri üzerine bir çalışma

mevcut değildir fakat böceklerin önemli antimikrobiyal peptitler üretim durumları avantaja dönüştürülebilir.

KAYNAKLAR

- Anvo MPM, Toguyéni A, Otchoumou AK, Zougrana-Kaboré CY, Kouamelan EP, 2016. Evaluation of *Cirina Butyrospermi* Caterpillar's Meal As An Alternative Protein Source in *Clarias Gariepinus* (Burchell, 1822) Larvae Feeding. *International Journal of Fisheries Aquatic Studies*, 4(6):88-94.
- Banks IJ, Gibson WT, Cameron MM, 2014. Growth Rates of Black Soldier Fly Larvae Fed on Fresh Human Faeces and Their Implication for Improving Sanitation. *Tropical Medicine and International Health*, 19(1):14-22.
- Barragan-Fonseca KB, Dicke M, Van Loon JJ, 2017. Nutritional Value of The Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens* L.) and Its Suitability As Animal Feed—A Review. *Journal of Insects as Food and Feed*, 3(2):105-120.
- Barroso FG, De Haro C, Sánchez-Muros MJ, Venegas E, Martínez-Sánchez A, Pérez-Bañón C, 2014. The Potential of Various Insect Species for Use As Food for Fish. *Aquaculture*, 422-423(1):193-201.
- Bayadina GV, Inkina ZG, 1980. Effect of Prolonged Use of House-Fly Larvae in The Diet of Sows and Their Offspring, on The Fattening and Meat Quality of The Young. *Nauchnye Trudy Novosibirskogo Sel'skokhozyaistvennogo Instituta*, 134: 52-59.
- Biasato I, De Marco M, Rotolo L, Renna M, Lussiana C, Dabbou S, Pozzo L, 2016. Effects of Dietary *Tenebrio Molitor* Meal Inclusion in free range Chickens. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 100(6):1104-1112.
- Biasato I, Gasco L, De Marco M, Renna M, Rotolo L, Dabbou S, Cavallarin L, 2017. Effects of Yellow Mealworm Larvae (*Tenebrio Molitor*) Inclusion in Diets for Female Broiler Chickens: Implications for Animal Health and Gut Histology. *Animal Feed Science And Technology*, 234: 253-263.
- Bondari K, Sheppard DC, 1981. Soldier Fly Larvae As Feed in Commercial Fish Production. *Aquaculture*, 24:103-109.
- Bondari K, Sheppard DC, 1987. Soldier Fly, *Hermetia illucens* L. Larvae As Feed for Channel Catfish, *Ictalurus Punctatus* (Rafinesque), And Blue Tilapia, *Oreochromis aureus* (Steindachner). *Aquaculture Research*, 18(3):209-220.
- Bosch G, Zhang S, Oonincx DG, Hendriks WH, 2014. Protein Quality of Insects As Potential Ingredients for Dog and Cat Foods. *Journal Of Nutritional Science*, 25(3):29.
- Bovera F, Piccolo G, Gasco L, Marono S, Loponte R, Vassalotti G, Nizza A, 2015. Yellow Mealworm Larvae (*Tenebrio molitor*, L.) As A Possible Alternative to Soybean Meal in Broiler Diets. *British Poultry Science*, 56(5):569-575.
- Brits D, 2017. Improving Feeding Efficiencies of Black Soldier Fly Larvae, *Hermetia Illucens* (L., 1758) (*Diptera: Stratiomyidae: Hermetiinae*) Through Manipulation of Feeding Conditions for Industrial Mass Rearing (Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University).
- Čičková H, Newton GL, Lacy RC, Kozánek M, 2015. The Use of Fly Larvae for Organic Waste Treatment. *Waste Management*, 35:68-80.
- Coll JFC, Crespi MPAL, Itagiba MGOR, Souza JCD, Gomes AVC, Donatti FC, 1992. Utilization of Silkworm Pupae Meal (*Bombyx mori* L.) As A Source of Protein in The Diet of Growing-Finishing Pigs. *Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia*, 21:378-383.
- Cullere M, Tasoniero G, Giaccone V, Acuti G, Marangon A, Dalle Zotte A, 2018. Black Soldier Fly As Dietary Protein Source for Broiler Quails: Meat Proximate Composition, Fatty Acid And Amino Acid Profile, Oxidative Status And Sensory Traits. *Animal*, 12(3):640-647.
- Cutrignelli MI, Messina M, Tulli F, Randazzo B, Olivotto I, Gasco L, Bovera F, 2018. Evaluation of An Insect Meal of The Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) As Soybean Substitute: Intestinal Morphometry, Enzymatic And Microbial Activity In Laying Hens. *Research In Veterinary Science*, 117:209-215.
- Dabbou S, Gai F, Biasato I, Capucchio MT, Biasibetti E, Dezzutto D, Schiavone A, 2018. Black Soldier Fly Defatted Meal As A Dietary Protein Source for Broiler Chickens: Effects on Growth Performance, Blood Traits, Gut Morphology and Histological Features. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 9(1):49.
- De Marco M, Martínez S, Hernandez F, Madrid J, Gai F, Rotolo L, Kovitvadhi A, 2015. Nutritional Value of Two Insect Larval Meals (*Tenebrio Molitor* And *Hermetia Illucens*) for Broiler Chickens: Apparent Nutrient Digestibility, Apparent Ileal Amino Acid Digestibility And Apparent Metabolizable Energy. *Animal Feed Science and Technology*, 209: 211-218.
- Diener S, Lalander C, Zurbrügg C, Vinnerås B, 2015. Opportunities And Constraints for Medium-Scale Organic Waste Treatment with Fly Larvae Composting. in *Proceedings of the 15th International Waste Management And Landfill Symposium*, Cagliari, Sardinia, pp. 5-9.

- Diener S, Zurbrugg C, Tockner K, 2009. Conversion of Organic Material by Black Soldier Fly Larvae: Establishing Optimal Feeding Rates. *Waste Management and Research*, 27(6):603-610.
- Dobermann D, Field LM, Michaelson LV, 2019. Using *Hermetia Illucens* to Process Ugandan Waragi Waste. *Journal of Cleaner Production*, 211: 303-308.
- Dumas A, Raggi T, Barkhouse J, Lewis E, Weltzien E, 2018. The Oil Fraction and Partially Defatted Meal of Black Soldier Fly Larvae (*Hermetia Illucens*) Affect Differently Growth Performance, Feed Efficiency, Nutrient Deposition, Blood Glucose And Lipid Digestibility of Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Aquaculture*, 492: 24-34.
- Elwert C, Knips I, Katz P, 2010. A Novel Protein Source: Maggot Meal of The Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) in Broiler Feed. *Tagung Schweine-und Geflügelernährung*, 140-42.
- Erickson MC, Islam M, Sheppard C, Liao J, Doyle MP, 2004. Reduction of Escherichia Coli O157: H7 and Salmonella Enterica Serovar Enteritidis in Chicken Manure By Larvae of The Black Soldier Fly. *Journal Of Food Protection*, 67(4):685-690.
- European Commission (EC) 2017. Commission Regulation (EU) 2017/893: Amending Regulation No 999/2001 and No 142/2011. *Off. J. Eur. Union*.
- Gasco L, Finke M, Van Huis A, 2018. Can Diets Containing Insects Promote Animal Health? *Journal of Insects As Food And Feed*, 4(1):1-4.
- Gobbi P, Martinez-Sanchez A, Rojo S, 2013. The Effects of Larval Diet on Adult Life-History Traits of The Black Soldier Fly, *Hermetia Illucens* (*Diptera: Stratiomyidae*). *European Journal of Entomology*, 110(3):461.
- Hassan AA, Sani I, Maiangwa MW, Rahman SA, 2009. The Effect of Replacing Graded Levels of Fishmeal with Grasshopper Meal in Broiler Starter Diet. *Pat*, 5(1):30-38.
- Herrero M, Wirsenius S, Henderson B, Rigolot C, Thornton P, Havlík P, Gerber PJ, 2015. Livestock and The Environment: What Have We Learned in The Past Decade?. *Annual Review of Environment and Resources*, 40:177-202.
- Ijaiya AT, Eko EO, 2009. Effect of Replacing Dietary Fish Meal With Silkworm (*Anaphe Infracta*) Caterpillar Meal on Performance, Carcass Characteristics and Haematological Parameters of Finishing Broiler Chicken. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8(6):850-855.
- Ioselevich M, Steinga H, Rajamurodov Z, Drochner W, 2004. Nutritive Value of Silkworm Pupae for Ruminants. In *VDLUFA Kongress, Qualitätssicherung in landwirtschaftlichen Produktionssystemen*, vol. 116.
- James MT, 1935. The Genus *Hermetia* in The United States (*Diptera: Stratiomyidae*). *Bull Brooklyn Entomol Soc*, 30(4):165-170.
- Kroeckel S, Harjes AG, Roth I, Katz H, Wuertz S, Susenbeth A, Schulz C, 2012. When A Turbot Catches A Fly: Evaluation of A Pre-Pupae Meal of the Black Soldier Fly (*Hermetia illucens*) As Fish Meal Substitute—Growth Performance and Chitin Degradation in Juvenile Turbot (*Psetta maxima*). *Aquaculture*, 364:345-352.
- Laudadio V, Passantino L, Perillo A, Lopresti G, Passantino A, Khan RU, Tufarelli V, 2012. Productive Performance and Histological Features of Intestinal Mucosa of Broiler Chickens Fed Different Dietary Protein Levels. *Poultry Science*, 91(1): 265-270.
- Leong SY, Kutty SRM, Malakahmad A, Tan CK, 2016. Feasibility Study of Biodiesel Production Using Lipids of *Hermetia Illucens* Larva Fed with Organic Waste. *Waste Management*, 47: 84-90.
- Liland NS, Biancarosa I, Araujo P, Biemans D, Bruckner CG, Waagbø R, Lock EJ, 2017. Modulation of Nutrient Composition of Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) Larvae by Feeding Seaweed-Enriched Media. *PloS one*, 12(8):0183188.
- Lock EJ, Arsiwalla T, Waagbø R, 2014. Insect Meal: A Promising Source Of Nutrients In The Diet of Atlantic Salmon (*Salmo Salar*). In *Abstract Book Conference Insects to Feed The World*. The Netherlands, 14-17 May 2014.
- Lock ER, Arsiwalla T, Waagbø R, 2016. Insect Larvae Meal As An Alternative Source of Nutrients in The Diet of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Postsmolt. *Aquaculture Nutrition*, 22(6):1202-1213.
- Magalhães R, Sánchez-López A, Leal RS, Martínez-Llorens S, Oliva-Teles A, Peres H, 2017. Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) Pre-Pupae Meal As A Fish Meal Replacement in Diets for European Seabass (*Dicentrarchus Labrax*). *Aquaculture*, 476:79-85.
- Makkar HP, Tran G, Heuzé V, Ankers P, 2014. State-Of-The-Art On Use Of Insects As Animal Feed. *Animal Feed Science and Technology*, 197:1-33.
- Marono S, Loponte R, Lombardi P, Vassalotti G, Pero ME, Russo F, Di Meo C, 2017. Productive Performance and Blood Profiles of Laying Hens Fed *Hermetia Illucens* Larvae Meal As Total Replacement of Soybean Meal From 24 to 45 Weeks of Age. *Poultry Science*, 96(6):1783-1790.
- May BM, 1961. The Occurrence in New Zealand and The Life-History of The Soldier Fly *Hermetia illucens* (L.) (*Diptera: Stratiomyidae*). *New Zealand Journal Science*, 4(5).

- Medhi D, 2011. Effects of Enzyme Supplemented Diet on Finishing Crossbred Pigs at Different Levels of Silk Worm Pupae Meal in Diet. *Indian Journal of Field Veterinarians*, 7(1).
- Meneguz M, Schiavone A, Gai F, Dama A, Lussiana C, Renna M, Gasco L, 2018. Effect of Rearing Substrate on Growth Performance, Waste Reduction Efficiency and Chemical Composition of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens*) Larvae. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98: 5776-5784.
- Miranda J, Anton X, Redondo-Valbuena C, Roca-Saavedra P, Rodriguez J, Lamas A, Cepeda A, 2015. Egg and Egg-Derived Foods: Effects on Human Health and Use As Functional Foods. *Nutrients*, 7(1):706-729.
- Moreau J, Benrey B, Thiéry D, 2006. Grape Variety Affects Larval Performance and Also Female Reproductive Performance of The European Grapevine Moth *Lobesia botrana* (*Lepidoptera: Tortricidae*). *Bulletin of Entomological Research*, 96(2):205-212.
- Mottet A, de Haan C, Falcucci A, Tempio G, Opio C, Gerber P, 2017. Livestock: On Our Plates or Eating at Our Table? A New Analysis of The Feed/Food Debate. *Global Food Security*, 14, 1-8.
- Narang MP, Lal R, 1985. Evaluation of Some Agro-Industrial Wastes In The Feed of Jersey Calves. *Agricultural Wastes*, 13(1):15-21.
- National Research Council, NRC 1994. Nutrient Requirements of Poultry 9th ed. National Academy Press. Washington, DC.
- Newton GL, Booram CV, Barker RW, Hale OM, 1977. Dried *Hermetia illucens* Larvae Meal As A Supplement for Swine. *Journal of Animal Science*, 44(3):395-400.
- Newton L, Sheppard C, Watson DW, Burtle G, Dove R, 2005a. Using the Black Soldier Fly, *Hermetia illucens*, As A Value-Added Tool for The Management of Swine Manure. *Animal and Poultry Waste Management Center*, North Carolina State University, Raleigh, NC, 17.
- Newton GL, Sheppard DC, Watson DW, Burtle GJ, Dove CR, Tomberlin JK, Thelen EE, 2005b. The Black Soldier Fly, *Hermetia illucens*, As A Manure Management/Resource Recovery Tool. In *Symposium on The State of The Science of Animal Manure and Waste Management*, pp. 5-7.
- Ng WK, Liew FL, Ang LP, Wong KW, 2001. Potential of Mealworm (*Tenebrio Molitor*) As An Alternative Protein Source in Practical Diets for African Catfish, *Clarias gariepinus*. *Aquaculture Research*, 32:273-280.
- Oliva-Teles A, Enes P, Peres H, 2015. Replacing Fishmeal And Fish Oil in Industrial Aquafeeds for Carnivorous Fish. In *Feed and Feeding Practices in Aquaculture*, pp. 203-233. Woodhead Publishing.
- Oonincx DG, De Boer IJ, 2012. Environmental Impact of The Production of Mealworms As A Protein Source For Humans—A Life Cycle Assessment. *PloS one*, 7(12):51145.
- Pastor B, Velasquez Y, Gobbi P, Rojo S, 2015. Conversion of Organic Wastes Into Fly Larval Biomass: Bottlenecks and Challenges. *Journal of Insects as Food and Feed*, 1(3):179-193.
- Pieterse E, Pretorius Q, Hoffman LC, Drew DW, 2014. The Carcass Quality, Meat Quality and Sensory Characteristics of Broilers Raised on Diets Containing Either *Musca domestica* Larvae Meal, Fish Meal or Soya Bean Meal As The Main Protein Source. *Animal Production Science*, 54(5):622-628.
- Qaisrani SN, Moquet PCA, Van Krimpen MM, Kwakkel RP, Verstegen MWA, Hendriks WH, 2014. Protein Source and Dietary Structure Influence Growth Performance, Gut Morphology, and Hindgut Fermentation Characteristics In Broilers. *Poultry Science*, 93(12):3053-3064.
- Ratcliffe, N., Azambuja, P., & Mello, C. B. (2014). Recent advances in developing insect natural products as potential modern day medicines. *Evidence-based complementary and alternative medicine*, 2014.
- Renna M, Schiavone A, Gai F, Dabbou S, Lussiana C, Malfatto V, De Marco M, 2017. Evaluation of The Suitability of A Partially Defatted Black Soldier Fly (*Hermetia illucens* L.) Larvae Meal As Ingredient for Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss walbaum*) Diets. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 8(1):57.
- Rozkosný R, 1983. A Biosystematic Study of the European Stratiomyidae (Diptera): Volume 2-Clitellariinae, Hermediinae, Pachygasterinae and Bibliography (Vol. 25). Springer Science & Business Media.
- Rumpold BA, Schlüter OK, 2013. Nutritional Composition and Safety Aspects of Edible Insects. *Molecular Nutrition & Food Research*, 57(5):802-823.
- Schiavone A, Cullere M, De Marco M, Meneguz M, Biasato I, Bergagna S, Dalle Zotte A, 2017a. Partial or Total Replacement of Soybean Oil by Black Soldier Fly Larvae (*Hermetia illucens* L.) Fat in Broiler Diets: Effect On Growth Performances, Feed-Choice, Blood Traits, Carcass Characteristics and Meat Quality. *Italian Journal of Animal Science*, 16(1):93-100.
- Schiavone A, De Marco M, Martínez S, Dabbou S, Renna M, Madrid J, Gasco L, 2017b. Nutritional Value of A Partially Defatted and A Highly Defatted Black Soldier Fly Larvae (*Hermetia illucens* L.) Meal For Broiler Chickens: Apparent Nutrient Digestibility, Apparent Metabolizable Energy and Apparent Ileal Amino Acid Digestibility. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 8(1):51.

- Schremmer F, 1984. Die Polymetabole Larval-Entwicklung Der Waffenfliegenart *Hermetia Illucens*.-Ein Beitrag Zur Metamorphose Der Stratiomyidae)/The Polymetabol Development of The Soldier Fly Larva *Hermetia Illucens*.-A Contribution To The Metamorphosis of The Stratiomyidae. Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie B für Botanik und Zoologie, 405-429.
- Sealey WM, Gaylord TG, Barrows FT, Tomberlin JK, McGuire MA, Ross C, StHilaire S, 2011. Sensory Analysis of Rainbow Trout, *Oncorhynchus Mykiss*, Fed Enriched Black Soldier Fly Prepupae, *Hermetia Illucens*. Journal of the World Aquaculture Society, 42(1):34-45.
- Sheppard DC, Newton GL, Thompson SA, Savage S, 1994. A Value Added Manure Management System Using The Black Soldier Fly. Bioresource Technology, 50(3): 275-279.
- Sheppard DC, Tomberlin JK, Joyce JA, Kiser BC, Sumner SM, 2002. Rearing Methods for The Black Soldier Fly (*Diptera: Stratiomyidae*). Journal of Medical Entomology, 39(4):695-698.
- Shewry PR, Halford NG, 2002. Cereal Seed Storage Proteins: Structures, Properties and Role in Grain Utilization. Journal of Experimental Botany, 53(370):947-958.
- Spranghers T, Ottoboni M, Klootwijk C, Owyn A, Deboosere S, De Meulenaer B, De Smet S, 2017. Nutritional Composition of Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) Prepupae Reared on Different Organic Waste Substrates. Journal of the Science of Food and Agriculture, 97(8):2594-2600.
- Stamer A, Wessels S, Neidigk R, Hoerstgen-Schwark G, 2014. Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) Larvae-Meal As An Example for A New Feed Ingredients' Class in Aquaculture Diets. 4 th ISOFAR Scientific Conference. Building Organic Bridges, at the Organic World Congress 2014, 13 - 15 Oct. Istanbul, Turkey (eprint ID 24223).
- Stankus A, 2013. Integrating Biosystems To Foster Sustainable Aquaculture: Using Black Soldier Fly Larvae As Feed in Aquaponic Systems. <http://hdl.handle.net/10125/29693>.
- Surendra KC, Olivier R, Tomberlin JK, Jha R, Khanal SK, 2016. Bioconversion of Organic Wastes Into Biodiesel and Animal Feed Via Insect Farming. Renewable Energy, 98:197-202.
- Tallentire CW, Mackenzie SG, Kyriazakis I, 2018. Can Novel Ingredients Replace Soybeans and Reduce The Environmental Burdens of European Livestock Systems in The Future. Journal of Cleaner Production, 187: 338-347.
- Tomberlin JK, Sheppard DC, Joyce JA, 2002. Selected Life-History Traits of Black Soldier Flies (*Diptera: Stratiomyidae*) Reared on Three Artificial Diets. Annals of the Entomological Society of America, 95(3):379-386.
- Tschirner M, Simon A, 2015. Influence of Different Growing Substrates and Processing on The Nutrient Composition of Black Soldier Fly Larvae Destined for Animal Feed. Journal of Insects as Food and Feed, 1(4):249-259.
- Tveterås S, Tveterås R, 2010. The Global Competition for Wild Fish Resources Between Livestock and Aquaculture. Journal of Agricultural Economics, 61(2):381-397.
- Ugandan Bureau of Standards (UNBS), 2017. Dried Insect Products For Compounding Animal Feeds – Specification. Kampala, Uganda. DUS 1712:2017.
- Van der Spiegel M, Noordam MY, Van der Fels-Klerx HJ, 2013. Safety of Novel Protein Sources (Insects, Microalgae, Seaweed, Duckweed, And Rapeseed) And Legislative Aspects for Their Application in Food and Feed Production. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 12(6):662-678.
- Van Huis A, Van Itterbeek J, Klunder H, Mertens E, Halloran A, Muir G, Vantomme P, 2013. Edible Insects: Future Prospects for Food and Feed Security. Food and Agriculture Organization of the United Nations. No. 171.
- Van Zanten HH, Mollenhorst H, Oonincx DG, Bikker P, Meerburg BG, de Boer IJ, 2015. From Environmental Nuisance to Environmental Opportunity: Housefly Larvae Convert Waste To Livestock Feed. Journal of Cleaner Production, 102: 362-369.
- Vargas-Abúndez AJ, Randazzo B, Foddai M, Sanchini L, Truzzi C, Giorgini E, Olivotto I, 2019. Insect Meal Based Diets for Clownfish: Biometric, Histological, Spectroscopic, Biochemical and Molecular Implications. Aquaculture, 498:1-11.
- Veldkamp T, Bosch G, 2015. Insects: A Protein-Rich Feed Ingredient in Pig and Poultry Diets. Animal Frontiers, 5(2):45-50.
- Wang JX, Peng KM, 2008. Developmental Morphology Of The Small Intestine of African Ostrich Chicks. Poultry Science, 87(12):2629-2635.
- Wang YS, Shelomi M, 2017. Review of Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) As Animal Feed and Human Food. Foods, 6(10):91.

- Webster CD, Rawles SD, Koch JF, Thompson KR, Kobayashi Y, Gannam AL, Hyde N M, 2016. Reutilization of Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS) As A Substrate for Black Soldier Fly Larvae, *Hermetia Illucens*, Along With Poultry Byproduct Meal and Soybean Meal, As Total Replacement of Fish Meal in Diets for Nile Tilapia, *Oreochromis Niloticus*. *Aquaculture Nutrition*, 22(5):976-988.
- Xiao X, Mazza L, Yu Y, Cai M, Zheng L, Tomberlin JK, Zhang J, 2018. Efficient Co-Conversion Process of Chicken Manure into Protein Feed and Organic Fertilizer by *Hermetia Illucens* L. (*Diptera: Stratiomyidae*) Larvae and Functional Bacteria. *Journal of Environmental Management*, 217: 668-676.
- Yu G, Cheng P, Chen Y, Li Y, Yang Z, Chen Y, Tomberlin JK, 2011. Inoculating Poultry Manure with Companion Bacteria Influences Growth and Development of Black Soldier Fly (*Diptera: Stratiomyidae*) Larvae. *Environmental Entomology*, 40(1):30-35.
- Zheng L, Hou Y, Li W, Yang S, Li Q, Yu Z, 2012. Biodiesel Production From Rice Straw and Restaurant Waste Employing Black Soldier Fly Assisted by Microbes. *Energy*, 47(1):225-229.

Damızlık Bildircin Rasyonlarına Katılan Nano Çinkonun Performans, Yumurta Özellikleri, Sperm Kalitesi ve Kuluçka Parametreleri Üzerine Etkisi

Onur TATLI^{1*}, Ömer SEVİM¹, Solmaz KARAARSLAN², Eren KUTER³, Mehmet KAYA², Ehsan KARIMIYAN KHAMSEH¹, Uğur UÇAN⁴, Bekir Hakan KÖKSAL¹, Özcan CENGİZ¹, Ahmet Gökhan ÖNOL¹

ÖZET: Yapılan bu çalışmada, damızlık bildircin rasyonlarına gereksinim düzeyini (60 mg/kg) sağlayacak şekilde nano çinko oksit katılmasının (46 mg/kg) yumurta verimi, canlı ağırlık, yumurta kalite özellikleri, sperm kalitesi, kuluçka parametreleri ve karaciğer üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmada 20 erkek ve 80 dişi olmak üzere toplam 100 adet bildircin (*Coturnix coturnix Japonica*) kullanılmış, 10 haftalık yaşta olan hayvanlar kontrol ve deneme olmak üzere iki gruba ayrılmış ve her grupta her biri bir erkek dört dişi içeren 10'ar adet alt grup oluşturulmuştur. 10 hafta sürdürülen deneme sonunda, damızlık bildircin rasyonlarına nano çinko oksit katılmasının canlı ağırlık, yem tüketimi ve yumurta verimi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Yumurta kalite özellikleri bakımından ise rasyona nano çinko oksit katılmasının yumurta sarısı rengi üzerinde önemli düzeyde ($P<0.001$) azalma meydana getirdiği, diğer parametrelerin ise etkilenmediği görülmüştür. Sperm morfolojik bozukluk oranları ele alındığında değerlerin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiş, kontrol ve deneme grubunda sırasıyla %32.2 ve 30.0 olarak tespit edilmiştir. Rasyona katılan nano çinkonun döllülük oranı üzerine olumlu etkisinin olduğu ($P<0.001$), ancak yumurtadan çıkış oranında düşüş ($P<0.05$) meydana getirdiği ve erken embriyonik ölüm oranını artırdığı ($P<0.05$) tespit edilmiştir. Karaciğer dokusunda yapılan histopatolojik değerlendirmede nano çinko oksit katılan grupta karaciğerde şiddetli düzeyde yağlanma meydana geldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak; önerilen düzeyde nano çinko oksit katılmasının performans üzerine etkisinin olmadığı, sarı rengi, çıkım ve erken embriyonik ölüm oranı ile karaciğer üzerine olumsuz etkilerinin olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nano çinko, bildircin, yumurta kalitesi, sperm kalitesi, kuluçka parametreleri

Effect of Dietary Supplementation of Nano Zinc on Performance, Egg Characteristics, Sperm Quality and Hatching Parameters in Breeding Quails

ABSTRACT: In this study, the effects of requirement level (60 mg/kg) of nano zinc supplementation (46 mg/kg) of breeding quail rations on egg production, weight gain, egg quality characteristics, sperm quality, hatching parameters and liver were determined. 10 week old quails (*Coturnix coturnix Japonica*) were divided into two groups: control and experiment with 10 replicates were formed under each group that having one male four female in each, a total of 100 (20 male and 80 female) quails were used in the study. At the end of 10 weeks trial period, supplementation of nano zinc does not have any significant effect on weight gain, feed consumption and egg production. In terms of egg quality characteristics, it was seen that the addition of nano zinc had a significantly decrease on egg yolk color ($P<0.001$) and the other parameters were not affected. Sperm morphological abnormality rates were observed similar to each other, and in the control and treatment group, they were detected as 32.2% and 30.0% respectively. It was revealed that the nano zinc was positively influenced on the fertility rate, but the effect on the hatchability was found lower and early embryonic mortality rate was found higher ($P<0.05$) than control group. Histopathologic evaluation of the liver revealed that there was severe lipoidosis in the liver in the nano zinc supplemented group. As a result; nano zinc oxide addition at the recommended level had no effect on performance, but had negative effects on liver, egg yolk color, hatching and early embryonic mortality rate.

Keywords: Nano zinc, quail, egg quality, sperm quality, hatching parameters

¹ Onur TATLI (Orcid ID: 0000-0003-2733-1937), Ehsan KARIMIYAN KHAMSEH (Orcid ID: 0000-0003-3324-1364), Bekir Hakan KÖKSAL (Orcid ID: 0000-0002-5676-446X), Özcan CENGİZ (Orcid ID: 0000-0001-9526-8656), Ahmet Gökhan ÖNOL (Orcid ID: 0000-0002-7520-7423), Adnan Menderes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı, Aydın, Türkiye

² Solmaz KARAARSLAN (Orcid ID: 0000-0002-6239-2439), Mehmet KAYA (Orcid ID: 0000-0003-2377-4474), Adnan Menderes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Zootekni Anabilim Dalı, Aydın, Türkiye

³ Eren KUTER (Orcid ID: 0000-0003-4536-9058), Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı, Burdur, Türkiye

⁴ Uğur UÇAN (Orcid ID: 0000-0001-8325-138X), Adnan Menderes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dölerme ve Suni Tohumlama Anabilim Dalı, Aydın, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Onur TATLI, e-mail: otatli@adu.edu.tr

ETİK KURUL ONAYI / ETHICS COMMITTEE APPROVAL: Bu makale yer alan hayvan deneyi için "Adnan Menderes Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu"nun Karar Tarih: 25.12.2018, XII.Oturum ve Karar No:64583101/2018/136 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır.

Bu çalışma 1-4 Kasım 2018 tarihinde Antalya'da düzenlenen 2. Uluslararası Hayvan Besleme Kongresi'nde poster bildirisi olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 17.04.2019
Kabul tarihi / Accepted: 08.08.2019

GİRİŞ

Çinko, iki binin üzerindeki transkripsiyon faktörüyle yapısal ve fonksiyonel bütünlük için gerekli bir iz elementtir, neredeyse her uyarımın ve metabolik yolun bir veya birden fazla çinko kapsayan proteine bağımlı olduğu bilinmektedir (Cousins ve ark., 2006). Verim hayvanları bakımından, sağlık üzerine olumsuz etkiler oluşturan ve verim bakımından sınırlayıcı olan fonksiyonları çinkonun en önemli görevleri olarak kabul edilir (Suttle, 2010). Birçok doku ve sistemde çeşitli fonksiyonları bulunan çinkonun enzimler ve proteinler, hormonlar ve üreme sistemi, büyüme, deri, tüy ve yara iyileşmesi, immun yanıt, su ve katyon dengesi üzerinde önemli etkilere sahip olmasının yanında, A vitamini metabolizması, davranış ve öğrenme kapasitesi, membranların korunması, prostaglandin metabolizması, lipid metabolizması, mikrobiyal gelişme, beyin fonksiyonları, kalp gelişimi ve koku alma işlevlerinde de ek görevler almaktadır (McDowell, 2003; Kutlu ve Şahin, 2017).

Nano partikül, nano ölçekli parçacık boyutundan dolayı önemli düzeyde yeni ve geliştirilmiş fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergileyen parçacıkları tanımlamaktadır (Wang, 2000; Swain ve ark., 2015). Nanoteknoloji ise maddenin atomik, moleküler ve supramoleküler düzeylerde görülmesi, ölçülmesi ve manipüle edilmesi, elde edilen nano partiküllerle çalışmayı amaçlayan bir araştırma ve geliştirme alanı olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji, Amerikan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi tarafından “1-100 nanometre arasındaki boyutlara sahip nano maddelerin anlaşılması ve kontrolü” olarak tanımlanmaktadır (Feng ve ark., 2009; Patil ve ark., 2012; Bunglavan ve ark., 2014).

Gelişen teknolojinin bir ürünü olan nano mineraller; tarım, hayvancılık ve gıda üretim sistemleri gibi çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok yönlü kullanımları nedeniyle, nano minerallerin laboratuvar

düzeyinde fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle elde edilmeleri üzerinde durulmaktadır. Her elde edilmiş yöntemi kendi avantaj ve dezavantajlarına sahiptir. Nano minerallerin, alışlagelmiş mineral kaynaklarına göre daha düşük düzeyde bile hayvan beslemede büyümeyi uyarıcı, immuno modülatör ve antibakteriyel etkileri bulunduğu bildirilmektedir. Minerallerin rasyonda nano formda kullanılmasının emilimi artırdığı ve dolayısıyla minerallerin atılımının azaldığı da bildirilmektedir (Swain ve ark., 2015). Nano çinko, nano selenyum ve nano krom ile etlik piliçler ve yumurta tavukları üzerinde yapılan çeşitli araştırmalarda bu durum gözlemlenmiştir (Sirirat ve ark., 2012; Ahmadi ve ark., 2013; Mishra ve ark., 2014; Mohapatra ve ark., 2014; Huang ve ark., 2015; Mohammadi ve ark., 2015).

Nano minerallerin daha etkin bir yararlanıma sahip olmasının gerekçeleri ise; sahip olduğu yüzey alanının artmış olması, sindirim kanalında kalış süresinin uzaması, sindirim kanalındaki kısıtlayıcı mekanizmalarından daha az etkilenmesi, küçük boşluklar vasıtasıyla dokulara derin şekilde nüfuz etmesi, çapraz epitelyal fenestrasyon, hücre tarafından daha etkin alınması ve aktif bileşiklerin vücuttaki hedef bölgelere daha etkili ulaştırılması olarak sıralanmaktadır (Chen ve ark., 2006).

Bu araştırmada damızlık bildircin rasyonlarında inorganik çinko oksit yerine nano çinko oksit kullanılmasının performans, yumurta özellikleri, sperm kalitesi, kuluçka parametreleri ve karaciğer üzerine olan etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Araştırmada hayvan materyali olarak 20 erkek ve 80 dişi olmak üzere toplam 100 adet 10 haftalık yaşta bildircin (*Coturnix coturnix Japonica*) kullanılmıştır. Hayvanların tartımı yapıldıktan sonra canlı ağırlıkları benzer olacak

şekilde kontrol ve deneme olmak üzere iki gruba ayrılmış ve her bir grupta bir erkek ve dört dişi içeren 10'ar adet tekrar grupları oluşturulmuştur. Deneme rasyonları Çizelge 1'de gösterildiği şekilde NRC (1994)'ye göre hazırlanmıştır. Rasyonlarda 60 mg/kg çinko düzeyini sağlayabilmek amacıyla, yem hammaddelerinden sağlanan çinko düzeyleri de dikkate alınarak %72 düzeyinde elementer çinko

kapsayan çinko oksit/nano çinko oksitten 46 mg/kg katılarak kontrol ve deneme grubu rasyonları oluşturulmuştur. Araştırmada özel bir firmadan (US Research Nanomaterials, Inc., Houston, Texas) temin edilen ve <50 nm partikül boyutuna sahip nano çinko oksit kullanılmıştır. Çalışma Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Kanatlı Araştırma Birimi'nde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Araştırma rasyonlarının bileşimi ve hesapla bulunan besin madde değerleri

Yem hammaddeleri, %	Hesapla bulunan değerler		
Mısır	58.35	ME, kcal/kg	2906
Soya fasulyesi küspesi*	31.00	Ham protein, %	20.10
Bitkisel yağ	2.00	Ham selüloz, %	2.50
Kireç taşı	6.60	Ham yağ, %	3.75
Dikalsiyum fosfat	1.30	Kalsiyum, %	2.52
Tuz	0.40	Yararlanılabilir fosfor, %	0.35
Vitamin-mineral karması**	0.25	Lizin, %	1.07
DL-metiyonin	0.10	Metiyonin+sistin, %	0.74
ZnO/nano ZnO	0.0046	Çinko, mg/kg	60.00

*Rasyona katılan soya fasulyesi küspesi %48 düzeyinde ham protein içermektedir.

**Her 2,5 kilogram çinko içermeyen vitamin-mineral karmasında A vitamini 12 000 000 IU, D₃ vitamini 2 400 000 IU, E vitamini 30 000 mg, K₃ vitamini 2500 mg, B₁ vitamini 3 000 mg, B₂ vitamini 7 000 mg, niasin 40 000 mg, kalsiyum D-pantotenat 8 000 mg, B₆ vitamini 4 000 mg, B₁₂ vitamini 15 mg, C vitamini 50 000 mg, D biotin 45 mg, folik asit 1 000 mg, kolin klorid 125 000 mg, manganez 80 000 mg, demir 40 000 mg, bakır 5 000 mg, kobalt 100 mg, iyot 400 mg ve selenyum 150 mg bulunmaktadır.

Çalışma süresince yem ve su *ad libitum* olarak sunulmuş, her bir tekrar grubu 32x28x20 cm boyutlarında olan ve üç adet nipel suluk bulunan kafes bölmelerinde barındırılmıştır. Deneme süresince 16 saat aydınlatma programı uygulanmış, sıcaklık ve nem değerleri sabit tutulmaya çalışılarak (25°C sıcaklık, %50 nem) günlük olarak kaydedilmiştir. Deneme öncesi kafes adaptasyonunu sağlayabilmek açısından iki haftalık alıştırmaya dönemi uygulanan hayvanlar deneme başlangıcı ve deneme sonunda tek tek tartılarak canlı ağırlıkları belirlenmiştir.

Deneme gruplarında yumurta verimleri günlük kayıt tutularak; yumurta ağırlıkları, yem tüketimi ve yumurta kalite özellikleri ise denemenin 2, 4, 6, 8 ve 10. haftalarında ölçümlerden önceki 24 saat süresince elde edilen yumurtalarda belirlenmiştir. Yumurtalarda ak ve sarı yükseklikleri 0.01 mm hassasiyette mikrometre yardımı ile ölçülmüştür. Ağırlık tartımları 0.1 g hassas terazide

gerçekleştirilmiştir. Çap ve kalınlık ölçümlerinde 0.01 mm hassasiyette kumpas kullanılmıştır. Sarı rengi DSM Roche yumurta sarısı renk kataloğu ile belirlenmiştir. Kabuk kalınlıklarının belirlenmesinde yıkanıp kurutulan ve zarından ayrılan yumurta kabuklarının üç farklı yerinden (sivri uç, ekvatorial bölge ve küt uç) ölçümü yapılarak bu ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Elde edilen veriler ışığında aşağıda belirtilen formüller kullanılarak Haugh birimi (Monira ve ark 2003) ve kabuk indeksi (Ahmed ve ark., 2005) hesaplanmıştır.

Haugh Birimi = $100 \log (h - 1.7 w + 7.6)$, $h =$ ak yüksekliği (mm), $w =$ yumurta ağırlığı (g)

Kabuk indeksi = $(C/S) \times 100$, $C =$ kabuk ağırlığı (g), $S =$ kabuk yüzeyi (cm^2) = $4.68 \times P^{2/3}$,

$P =$ yumurta ağırlığı (g)

Araştırmanın 10. haftası içerisinde elde edilen yumurtalardan her bir deneme grubunda aynı sayıda olması için 192'şer yumurta ayrılarak en çok yedi gün süre ile depolanmış

(12 °C sıcaklık, %80 nem) ve kuluçka özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kuluçka makinesine (37.5 °C, %55-60 nem) yerleştirilmiştir. Deneme bitimini takiben her gruptan beş erkek hayvan sperm kalite özellikleri incelenmesi için ayrılmıştır. Sperm kalite özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla hayvanlardan alınan spermler Hancock solüsyonu içerisine konularak faz kontrast mikroskopta normal ve anormal (baş, orta ve kuyruk bozuklukları) sperm düzeyleri belirlenmiştir. Deneme sonunda kontrol ve deneme gruplarından beşer hayvan kesilerek karaciğerleri alınmış, %10 formalin solüsyonunda 24 saat tespit edilerek doku takibi gerçekleştirilmiştir. Parafin bloklama işlemi sonrası 5 mikron kalınlığında kesitler alınmıştır. Elde edilen karaciğer örneklerine hematoksil-eozin boyama yapılarak ışık mikroskop altında incelenmiştir (Bancroft ve ark., 1996).

Deneme verilerinin istatistiksel analizlerinde SPSS 22.0 paket programı kullanılmıştır. Canlı ağırlık, yem tüketimi, kabuk kalınlığı ve çıkım ağırlığı için t testi, yumurta

verim oranı, döllülük oranı, kuluçka randımanı, çıkım oranı, erken ve geç embriyonik ölüm oranı için iki yüzde arası önemlilik testi, yumurta ağırlığı, kabuk ağırlığı, sarı rengi, Haugh birimi, kabuk indeksi ve sperm kalite özellikleri için Mann-Whitney U testi yapılmıştır (Özdamar, 2004).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Araştırmada elde edilen canlı ağırlık, yem tüketimi ve yumurta verimlerine ilişkin değerler Çizelge 2’de verilmiştir. Damızlık bildircin rasyonlarına nano çinko oksit katılmasının ilgili parametreler üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Elde edilen bulgular Zhao ve ark. (2016) tarafından yumurtacı tavuklar üzerinde yapılan araştırma sonuçları ile benzerlik taşımaktadır. Benzer düzeylerde çinko oksitin konvansiyonel ve nano formunun yumurta tavuğu rasyonlarına katılmasının canlı ağırlık ve yumurta verimi üzerinde herhangi bir farklılık oluşturmadığı aynı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir.

Çizelge 2. Deneme gruplarında canlı ağırlık, yem tüketimi ve yumurta verimi düzeyleri (ortalama±SH)

Parametre	Kontrol	Deneme	P
Başlangıç canlı ağırlık, g	243.64±4.89	242.14±3.62	ÖD
Bitiş canlı ağırlık, g	251.34±5.88	246.40±2.42	ÖD
Yem tüketimi, g/hayvan/gün			
1-2. hafta	25.72±0.44	25.91±0.30	ÖD
3-4. hafta	27.53±0.47	27.43±0.22	ÖD
5-6. hafta	27.63±0.81	26.63±0.57	ÖD
7-8. hafta	27.89±0.79	28.74±0.23	ÖD
9-10. hafta	25.45±1.04	27.27±1.03	ÖD
Toplam	26.86±0.38	27.20±0.13	ÖD
Yumurta verim oranı, %	85.68±0.85	87.25±0.65	ÖD

SH: Standart hata, ÖD: Önemli değil

Yumurta kalite özellikleri değerlendirildiğinde, rasyona çinkonun nano formda katılmasının sadece sarı renginde önemli düzeyde ($P<0.001$) azalma meydana getirdiği, diğer kalite özelliklerinin ise etkilenmediği görülmüştür (Çizelge 3).

Zhao ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, yumurta tavuğu rasyonlarında çinkonun nano formda katılmasının yumurta sarısı renginde rakamsal bir azalma meydana getirdiği, ancak aradaki farkın önemli olmadığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, yumurta sarısı yağ

Damızlık Bildircin Rasyonlarına Katılan Nano Çinkonun Performans, Yumurta Özellikleri, Sperm Kalitesi ve Kuluçka Parametreleri Üzerine Etkisi

düzeinin rasyona nano çinko katılması ile düşüş gösterdiğini, bunun nedeninin ise azalan biyosentez ve artan yağ yıkımlanmasına bağlandığını bildirmişlerdir. Yumurta sarısında yağ düzeyinin azalmasının renk maddelerinin tutulumunu azaltacağı için yapılan bu çalışmada

sarı rengini azaltmış olabileceği düşünülmektedir. Aynı çalışmada yumurta ağırlığı, kabuk ağırlığı, kabuk kalınlığı, Haugh birimi ve kabuk indeksi üzerine çinko oksitin formunun etki oluşturmadığı sonuçları, araştırma sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Çizelge 3. Deneme gruplarında yumurta kalite özellikleri (ortalama±SH)

Parametre	Kontrol	Deneme	P
Yumurta ağırlığı, g	11.88±0.11	12.05±0.10	ÖD
Kabuk ağırlığı, g	1.05±0.08	0.99±0.05	ÖD
Kabuk kalınlığı, mm	0.22±0.001	0.22±0.002	ÖD
Sarı rengi	3.59±0.98	2.80±0.81	***
Haugh birimi	87.86±0.38	87.78±0.29	ÖD
Kabuk indeksi, g/100 cm ²	4.28±0.30	3.99±0.20	ÖD

SH: Standart hata, ÖD: Önemli değil, ***: P<0.001

Rasyona nano çinko katılmasının sperm morfolojik bozukluk oranları üzerine etkisi ele alındığında, tüm bozukluk oranlarının birbirlerine yakın olduğu gözlenmiş, toplam bozukluk oranları kontrol ve deneme grubunda sırasıyla %32.2 ve 30.0 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Abbasi ve ark. (2017), bildircin rasyonlarına benzer düzeylerde mikro ve nano çinko oksit katılmasının testis çinko düzeyi üzerinde herhangi bir değişime neden olmadığını

yaptıkları çalışmada ortaya koymuşlardır. Testis çinko düzeyinin rasyona katılan çinkonun formundan etkilenmemesi, yapılan çalışma sonucunda sperm morfolojik bozukluk oranları üzerine nano çinkonun etkisinin gözlenmediği sonucunu desteklemektedir. Ancak nano çinkonun spermatogenezis üzerine olumsuz etki gösterdiği fareler üzerinde yapılan bir çalışmada bildirilmektedir (Talebi ve ark., 2013).

Çizelge 4. Deneme gruplarında spermdeki morfolojik bozukluk düzeyleri (ortalama±SH)

Morfolojik bozukluk	Kontrol	Deneme	P
Baş bozuklukları, %	7.6±1.99	6.0±0.84	ÖD
Orta kısım bozuklukları, %	5.4±1.29	4.4±0.87	ÖD
Kuyruk bozuklukları, %	19.2±4.07	20.4±4.33	ÖD
Toplam bozukluklar, %	32.2±2.58	30.8±4.21	ÖD

ÖD: Önemli değil

Kuluçka parametrelerine ilişkin değerler ele alındığında nano çinko katılan grupta döllülük oranının yüksek (P<0.001) olduğu, diğer yandan çıkım oranında düşüş (P<0.05) şekillendiği ve erken embriyonik ölüm oranında bir artış (P<0.05) meydana geldiği belirlenmiştir (Çizelge 5).

Kuluçka parametreleri ele alındığında rasyona nano çinko oksit katkısı yapılan deneme grubunda döllülük oranının önemli düzeyde (P<0.001) arttığı belirlenmiştir. Rasyona ek olarak farklı düzeylerde (20-40 mg/kg) organik çinko katkısı yapılmasının bildircin yumurtalarında döllülük oranı üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, yüksek düzeyde çinko

katkısı yapılmasının döllülük oranını önemli düzeyde artırdığı bildirilmiştir (Abd El-Samee ve ark., 2012). Benzer şekilde Amen ve Al-Daraji (2011) damızlık broyler rasyonlarında artan düzeydeki çinkonun döllülük oranını iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Diğer yandan, yapılan bu çalışmada rasyona nano çinko oksit katılması ile çıkım oranı düşüş göstermiş ve erken embriyonik ölüm oranı artmıştır. Bu

durum, Khoobbakht ve ark. (2018) tarafından çinko oksitin nano formda verildiği bildircinlerden elde edilen yumurtalardaki embriyolarda gözlenen anormalliklerin ortaya konduğu çalışma sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Ratlar üzerinde yapılan çalışmalarda da nano çinkonun embriyo üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu bildirilmektedir (Jo ve ark., 2013; Hong ve ark., 2014).

Çizelge 5. Deneme gruplarında kuluçka parametreleri düzeyleri (ortalama±SH)

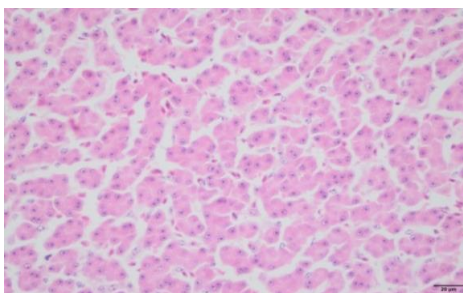
Parametre	Kontrol	Deneme	P
Döllülük oranı, %	76.88	90.81	***
Kuluçka randımanı, %	70.97	75.68	ÖD
Çıkım oranı, %	92.31	83.33	*
Erken embriyonik ölüm oranı, %	1.40	5.95	*
Geç embriyonik ölüm oranı, %	3.50	8.93	ÖD
Çıkım ağırlığı, g/hayvan	8.64±0.09	8.72±0.10	ÖD

SH: Standart hata, ÖD: Önemli değil, *: P<0.05, ***: P<0.001

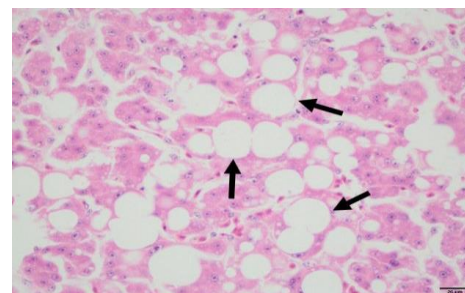
Karaciğer dokusunun histopatolojik incelenmesinde kontrol grubunda hepatositlerde herhangi bir değişiklik şekillenmediği, nano çinko oksit katılan gruptan alınan karaciğer dokularında ise hepatositlerde yoğun şekilde yağ vakuollerinin gözlenmesi nedeniyle karaciğerde şiddetli düzeyde yağlanma meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 1).

Zhao ve ark. (2016), azalan biyosentez ve artan yağ yıkılmasına bağlı olarak yumurta

sarıya yağ düzeyinin rasyona nano çinko katılması ile düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar nano çinkonun gösterdiği bu etkilerinin üreme sistemi ve karaciğer üzerine de olumsuz etkileri olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca nano çinkonun hepatotoksik etkilerinin aydınlatılmaya çalışıldığı araştırmaların (Fazilati, 2013; Yang ve ark., 2015) bulunması, deneme grubunda gözlenen karaciğer yağlanması durumunu destekler niteliktedir.



Kontrol



Deneme

Şekil 1. Deneme gruplarında karaciğer dokusunun mikroskopik görüntüsü (40x, HxE) Okla gösterilen alanlar hepatosit sitoplazmaları içerisindeki yağ vakuelleri.

SONUÇ

Sonuç olarak, önerilen düzeyde (60 mg/kg) nano çinko oksit katılmasının performans üzerine etkisinin olmadığı, sarı rengi, çıkım ve erken embriyonik ölüm oranı ile karaciğer üzerine olumsuz etkilerinin olduğu ortaya konmuştur. Bu noktadan hareketle, gerek maliyet gerekse oluşturduğu olumsuz etkiler nedeniyle nano çinkonun gereksinim düzeyinde katılmasının uygun olmadığı, damızlık bildircin rasyonlarında olumsuz etki oluşturmaksızın katılabilecek nano çinko düzeyinin belirlenmesi ve kuluçka özellikleri ile karaciğer üzerine olan etkilerinin belirlenmesine yönelik daha fazla araştırma yapılmasının gerekli olduğu kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abbasi M, Dastar B, Afzali N, Shams Shargh MI, Hashemi SR, 2017. Zinc Requirements of Japanese Quails (*Coturnix coturnix Japonica*) by Assessing Dose- Evaluating Response of Zinc Oxide Nano-Particle Supplementation. Poultry Science Journal, 5:131-143.
- Abd El-Samee LD, El-Wardany I, Ali NG, Abo-El-Azab OM, 2012. Egg Quality, Fertility and Hatchability of Laying Quails fed Diets Supplemented with Organic Zinc, Chromium Yeast or Mannan Oligosaccharides. International Journal of Poultry Science, 11:221-224.
- Ahmadi F, Ebrahimnezhad Y, Maheri Sis N, Ghalehkandi JG, 2013. The Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance, Digestive Organs and Serum Lipid Concentrations in Broiler Chickens During Starter Period. International Journal of Biosciences, 3:23-29.
- Ahmed AMH, Rodriguez-Navarro AB, Vidal ML, Gautron J, García-Ruiz JM, Nys Y, 2005. Changes in Eggshell Mechanical Properties, Crystallographic Texture and in Matrix Proteins Induced by Moulting in Hens. British Poultry Science, 46:268-279.
- Amen MHM, Al-Daraji HJ, 2011. Effect of Dietary Supplementation with Different Level of Zinc on Sperm Egg Penetration and Fertility Traits of Broiler Breeder Chicken. Pakistan Journal of Nutrition, 10:1083-1088.
- Bancroft JD, Stevens A, Turner DR, 1996. Theory and Practice of Histological Techniques. Churchill Livingstone, London, United Kingdom.
- Bunglavan SJ, Garg AK, Dass RS, Shrivastava S, 2014. Use of Nanoparticles as Feed Additives to Improve Digestion and Absorption in Livestock. Livestock Research International, 2:36-47.
- Chen H, Weiss J, Shahidi F, 2006. Nanotechnology in Nutraceuticals and Functional Foods. Food Technology, 3:30-36.
- Cousins RJ, Liuzzi JP, Lichten LA, 2006. Mammalian Zinc Transport, Trafficking, and Signals. Journal of Biological Chemistry, 281:24085-24089.
- Fazilati M, 2013. Investigation Toxicity Properties of Zinc Oxide Nanoparticles on Liver Enzymes in Male Rat. European Journal of Experimental Biology, 3:97-103.
- Feng M, Wang ZS, Zhou AG, Ai DW, 2009. The Effects of Different Sizes of Nanometer Zinc Oxide on the Proliferation and Cell Integrity of Mice Duodenum-Epithelial Cells in Primary Culture. Pakistan Journal of Nutrition, 8:1164-1166.
- Hong JS, Park MK, Kim MS, Lim JH, Park GJ, Maeng EH, Shin JH, Kim MK, Jeong J, Park JA, Kim JC, Shin HC, 2014. Prenatal Development Toxicity Study of Zinc Oxide Nanoparticles in Rats. International Journal of Nanomedicine, 9:159-171.
- Huang S, Wang L, Liu L, Hou Y, Li L, 2015. Nanotechnology in Agriculture, Livestock and Aquaculture in China. A Review. Agronomy for Sustainable Development, 35:369-400.
- Jo E, Seo G, Kwon JT, Lee M, Lee BC, Eom I, Kim P, Choi K, 2013. Exposure to Zinc Nanoparticles Affects Reproductive Development and Biodistribution in Offspring Rats. The Journal of Toxicological Sciences, 38:525-530.

- Khoobakht Z, Roostaei-Ali Mehr M, Mohammadi M, Sohani MM, Mohammadghasemi F, 2018. Abnormalities in Unhatched Chicks of Japanese Quails Fed with Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Dairy and Veterinary Sciences*, 5:1-3.
- Kutlu HR, Şahin A, 2017. Kanatlı Beslemede Güncel Çalışmalar ve Gelecek için Öneriler. *Hayvansal Üretim*, 58:66-79.
- McDowell LR, 2003. *Minerals in Animals and Human Nutrition*. 2nd Edition. Elsevier Science, BV Amsterdam, Netherlands.
- Mishra A, Swain RK, Mishra SK, Panda N, Sethy K, 2014. Growth Performance and Serum Biochemical Parameters as Affected by Nano Zinc Supplementation in Layer Chicks. *Indian Journal of Animal Nutrition*, 31:384-388.
- Mohammadi F, Ahmadi Fi Amiri AM, 2015. Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Carcass Parameters, Relative Weight of Digestive and Lymphoid Organs of Broiler Fed Wet Diet During the Strater Period. *International Journal of Biosciences*, 6:389-394.
- Mohapatra P, Swain RK, Mishra SK, Behera T, Swain P, 2014. Effects of Dietary Nano-Selenium Supplementation on the Performance of Layer Grower Birds. *Asian Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9:641-652.
- Monira KN, Salahuddin M, Miah G, 2003. Effect of Breed and Holding Period on Egg Quality Characteristics of Chicken. *International Journal of Poultry Science*, 2:261-263.
- NRC: National Research Council, 1994. *Nutrient Requirements of Poultry*. 9th Revised Edition, National Academy Press, Washington, USA.
- Özdamar K, 2004. *Paket Programlama ile İstatistiksel Veri Analizi*. 2. Basım, Kaan Kitabevi, Eskişehir, Türkiye.
- Patil SS, Kore KB, Kumar P, 2012. Nanotechnology and Its Applications in Veterinary and Animal Science. *Veterinary World*, 2:475-477.
- Sirirat N, Lu JJ, Hung ATY, Chen SY, Lien TF, 2012. Effects Different Levels of Nanoparticles Chromium Picolinate Supplementation on Growth Performance, Mineral Retention and Immune Responses in Broiler Chickens. *Journal of Agriculture Science*, 4:48-58.
- Suttle NF, 2010. *Mineral Nutrition of Livestock*. 4th Edition, CABI, Wallingford, Oxfordshire, United Kingdom.
- Swain SS, Rajendran D, Rao SBN, Dominic G, 2015. Preparation and Effects of Nano Mineral Particle Feeding in Livestock: A review. *Veterinary World*, 8:888-891.
- Talebi AR, Khorsandi L, Moridian M, 2013. The Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mouse Spermatogenesis. *Journal of Assisted Reproduction and Genetics*, 30:1203-1209.
- Wang ZL, 2000. *Characterization of Nanophase Material*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany.
- Yang X, Shao H, Liu W, Gu W, Shu X, Mo Y, Chen X, Zhang Q, Jiang M, 2015. Endoplasmic Reticulum Stress and Oxidative Stress are Involved in ZnO Nanoparticle-Induced Hepatotoxicity. *Toxicology Letters*, 234:40-49.
- Zhao Y, Li L, Zhang PF, Liu XQ, Zhang WD, Ding ZP, Wang SW, Shen W, Min LJ, Hao ZH, 2016. Regulation of Egg Quality and Lipids Metabolism by Zinc Oxide Nanoparticles. *Poultry Science*, 95:920-933.

Bal Arılarında Beslemenin Koloni Dinamiği Üzerine Etkileri

Erkan TOPAL^{1*}, Banu YÜCEL², Rahşan İVGİN TUNCA³, Mustafa KÖSOĞLU¹

ÖZET: Beslenmede besin maddelerinin kalite ve miktarları; organizmaların yaşamsal faaliyetleri için çok önemlidir. Yetersiz ve dengesiz beslenme sonucunda organizmalarda stres artar, üreme yeteneklerinde düşme ve hastalıklara karşı dirençte azalma gerçekleşir. Bal arılarının da yaşam fonksiyonlarını gerçekleştirebilmeleri, koloni performansının artırmaları ve arıcılık faaliyetinin amacına uygun olarak yapılabilmesi için biyotik ve abiyotik nedenlerle doğal besin maddelerinin temininde karşılaşılan olumsuzluklarda ek besleme kaçınılmazdır. Yetersiz beslenme; kolonilerin sönmeye neden olabilmektedir. Bal arılarında görülen birçok hastalığın, yanlış ya da eksik beslenmeden kaynaklandığı ön görülmektedir. Koloni yaşamı; sağlık, üretkenlik ve hizmetlerin (tozlaşma) sürekliliği, doğal habitattaki besin maddelerinin koloni popülasyon dinamiği ve koloni fizyolojisi ile eşzamanlı yeterliliği ve ihtiyaç halinde yapılacak ek besleme ile sağlanabilir. Bal arılarının beslenmesinde ilk akla gelen “şeker” beslemesi olsa da, bal arıları için asıl önemli olan temel besin maddesi proteindir. Arının protein gereksinimi kaliteli taze polenden karşılanmaktadır. Son yıllarda sektöre sunulan birçok hazır kek kolonilerin protein ihtiyacını karşılamak amacıyla satılmaktadır. Bu keklerin içeriğinde yeterli miktarda protein içermemesi veya katkı maddeleri ihtiva etmeleri nedeniyle, doğal polenin alternatifi olamamaktadır. Kolonilerin farklı besin madde gruplarıyla beslenmesinin arılar üzerinde etkilerini ve uygulama sırasında dikkat edilmesi gereken hususları içeren birçok araştırma bulunmaktadır. Bu derlemede, bal arılarının beslenmesi ile ilgili yapılan çalışmalar değerlendirilerek, sürdürülebilir ve başarılı arıcılık için ipuçları sunulmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Bal arıları, beslenme, polen, şeker, kek, protein, karbonhidrat.

Effect of Feeding Honey Bees on Colony Dynamics

ABSTRACT: Nutrition, qualities and quantities of the nutrient contents are very important for the vital activities of organisms. As a result of malnutrition, stress increases, both reproductive ability and resistance to diseases decrease in organisms. Additional feeding is necessary for the honeybees in order to perform their life activities, increase their colony performance and carry out the apiculture activity when natural nutritional elements decrease because of biotic and abiotic factors. Malnutrition can cause colony losses. It is predicted that many diseases in honey bees are caused by wrong or incomplete nutrition. Colony life; continuity of health, productivity and pollinations can be ensured by the simultaneous sufficiency of nutrients in the natural habitat with the colony population dynamics and colony physiology and additional feeding as needed. Although sugar is the main element for honey bees feeding, the most important nutrient for the honey bees is protein. The protein requirement of the honeybee is provided from high quality fresh pollen. In recent years, many commercial cakes are sold to provide the protein requirements of the colonies. These commercial cakes are not an alternative to pollen, because of the inadequate protein level and containing chemical additives. There are many studies on the effects of feeding on honey bees. In this review, the studies on the feeding of honey bees are evaluated and clues are given for sustainable and successful beekeeping activities

Keywords: Honey bees, feeding, pollen, sugar, cake, protein, carbohydrate

¹ Erkan TOPAL (Orcid ID: 0000-0002-1398-4390), Mustafa KÖSOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6616-089X), Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Arıcılık Şubesi, Menemen, İzmir, Türkiye

² Banu YÜCEL (Orcid ID: 0000-0003-4911-7720), Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü Bornova, İzmir, Türkiye

³ Rahşan İVGİN TUNCA (Orcid ID: 0000-0003-0745-6732), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Ula Ali Koçman Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Muğla, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Erkan TOPAL, e-mail: topalerkan@tarimorman.gov.tr

GİRİŞ

Organizmaların tüm yaşamsal fonksiyonları üzerinde direkt olarak etki gösteren beslenme; bal arılarında besin ihtiyaçlarının bilinmesi ve koloni yönetim stratejilerinin doğru besleme modellerine göre yapılması kolonilerin hastalıklara karşı daha dirençli popülasyonlar oluşturması ve koloni kayıplarının önlenmesinde büyük katkılar sağlamaktadır.

Son yıllarda iklim değişikliğine bağlı olarak bitki biyoçeşitliliğinin daralmaya başlaması ve yoğun tarımsal faaliyetler nedeniyle arıların besin kaynaklarının azalmasına, dolayısıyla koloni popülasyon sayısının kritik düzeylere gerilemesine neden olmaktadır (Vaudo ve ark., 2015). Bitkisel nektar, böcek salgıları, su ve polen bal arılarının temel besin maddeleridir. Kovan içinde bu maddelerin varlığı ve kalitesi bal arısının ömür uzunluğunu, koloninin gelişimini doğrudan etkilemektedir. Genel bir ifadeyle bal arıları karbonhidrat gereksinimini nektardan, protein ve diğer besin madde gereksinimlerini polenden sağlamaktadırlar (Schmidt ve ark., 1995; Brodschneider ve Crailsheim, 2010; Di Pasquale ve ark., 2013).

Polen kaynağı ve içeriği, arının protein ihtiyacını karşılamada doğrudan etkilidir. Yapılan bir çalışmada; kolza, ayçiçeği ve susam polenleri ile beslenen arılarda ömür uzunluğunun, kontrol (şeker) grubuna (2,5 - 1.6 ve 1,7 kat) göre daha uzun süreli olduğu tespit edilirken, monokültür polen kaynakları ile beslemenin de bal arılarında yetersiz beslenmeye neden olduğu belirtilmektedir (Schmidt ve ark. 1995).

Kovan içindeki bakıcı arılar kolonideki ana arı, erkek arılar ile genç ve yaşlı yavru arıların beslenmesinden sorumludurlar. Besleyici- bakıcı işçi arılar; koloni içerisinde gelişmekte olan farklı fizyolojik yaş, kast ve cinsiyetteki gelişimi devam eden yavrular ile ergin bireylerin gelişiminde gerekli olan besin maddelerini ya doğrudan ya da metabolize ederek (arı sütü)

koloni popülasyon dinamiğinde temel rol üstlenirler. Arı sütünün üretimi için gerekli olan protein; koloniye getirilen taze polen veya fermente bir ürün olan arı ekmeğinden karşılanır (Wright ve ark., 2018). Diğer yandan, polen ve bal ile besleme özellikle bal arısı kolonilerinin ilkbahar aylarında arı popülasyonunun hızlı geliştirilmesinde, ilkbahar bölmelerinin oluşturulmasında, sonbahar aylarında ise kışa genç işçi arı popülasyonu ile girilmesinde, kaliteli ana ve erkek arı yetiştirilmesinde, açlığın önlenmesinde önem taşımaktadır (Wheeler ve Robinson, 2014; Oskay ve Oskay, 2017).

Yapılan çalışmalarda bal arısı kolonisinin yılda ortalama 60-80 kg bal ve 20 kg polen tükettiği belirtilmiştir (Seeley, 1985; Seeley ve ark., 1991; Seeley, 2009). Özellikle polen, koloninin gelişimi için nektardan çok daha fazla önem taşımaktadır (Seeley, 1985). Bal arıları, ihtiyaç duydukları besin maddelerini tarlacılık faaliyetleri kaynağından toplayarak kolonide petek gözlerinde depolarlar. Doğada nektar ve polenin yetersiz olduğu dönemler kıtlık dönemi olarak da adlandırılır. Böyle dönemlerde bal arısı popülasyonlarının normal yaşamsal faaliyetlerinin devamı ve gelişimlerinin sürdürebilmeleri için ek beslemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada en yaygın uygulama farklı oranlarda bal ve şeker çözeltisi konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Shumkova ve ark., 2017). Bu derleme çalışmasında, bal arısının temel besin madde gereksinimlerinin popülasyon gelişim dinamiği üzerine etkileri konusunda önemli bilgiler verilecektir.

Besin Madde Gereksinimleri

Arı popülasyonunu oluşturan bireylerin sağlıklı bir şekilde biyolojik faaliyetlerini ve yaşamsal aktivitelerini devam ettirebilmeleri için; protein, karbonhidrat ve su gereksinimlerinin irdelenmesi gerekmektedir.

Protein: Diğer canlılarda olduğu gibi bal arısı yaşamında da hayati rol oynayan besin maddelerindedir. Bal arılarının protein

gereksinimleri ve tüketimi; işçi arının yaşına, kolonideki iş bölümüne, sindirim düzeyine ve bağırsak emilimine bağlıdır (Crailsheim, 1990; De Jong ve ark., 2009; Pirk ve ark., 2010). Bir işçi arı bakıcılık görevini üstlendiği dönemde günlük olarak 3,4–4,3 mg polen tüketmekte ve bu dönemde gerekli olan vitamin ve proteinlerin neredeyse tamamı polenden karşılanmaktadır (Brodschneider ve Crailsheim, 2010). Kovana gelen polen miktarının yetersiz olması durumunda, öncelikli olarak koloni tarafından depolanmış arı ekmeği rezervleri tüketilmektedir. Arı ekmeği rezervleri floraya bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Kolonide protein eksikliği ana arının yumurtlama performansında düşüşe, buna bağlı olarak kuluçka düzeyinde azalmaya, yavrularda gelişimsel anormalliklere, işçi arı ömrünün kısalmasına ve dolayısıyla koloninin bal üretiminde düşüşe neden olmaktadır. Arı ekmeği stoklarının bitmesi durumunda bal arıları kendi vücutlarında depoladıkları protein kaynaklarını kullanmaktadır. Koloni içinde protein yetersizliği arılarda kanibalizm davranışını tetikleyebilir böylece ergin arılar larvaların bir kısmını besleyebilmek amacıyla gereken protein ihtiyaçlarını kuluçkanın bir kısmını yiyerek karşılayabilmektedir (Schmickl ve Crailsheim, 2001; Donkersley ve ark., 2017).

Bal arıları açısından hayati önem taşıyan hipofaringal bezlerin gelişimi ve yumurtalıkların olgunlaşması için gerekli olan aminoasitler, polenden sağlanmaktadır (Pernal ve Currie, 2000). Genç işçi arılarda hipofaringal bezlerin gelişimini sağlamak için yüksek kaliteli polen gerekmektedir. Bu bezler larvalara gelişimleri için jelimsi yapıdaki kuluçka besinini salgılar. Bu besin, ana arı için saf arı sütü iken, işçi ve erkek arılar için, eşeye ve yaşa bağlı olarak değişen düzeylerde sulandırılmış arı sütü, arı ekmeği, bal şeklinde olabilmektedir. Bir işçi arının, ömrü boyunca ortalama tahmini 160-180 mg polene ihtiyacı olduğundan hareket ederek, bir sezonda 150.000 arı yetiştiren bir koloninin ortalama olarak 20-25 kg polen toplaması

gerektiği hesaplanabilir (Keller ve ark., 2005a). Özellikle koloninin daha uzun hayatta kalması ve verimliliğini koruması için yeterli ve kaliteli polen kaynağı şarttır (Keller ve ark., 2005a; Keller ve ark., 2005b).

Protein kaynağı olarak kullanılan polenin tipi ve yapısal özellikleri; elde edildiği bitki türüne, mevsime, iklime, çevre koşullarına, bitki yaşına göre değişebilmektedir. Polenlerin elde edildikleri bitkinin yapısına bağlı olan değişiklikler, bileşimlerini ve dolayısıyla insanın sağlığı üzerindeki etkilerini de değiştirmektedir (Doğaroğlu, 2007; Stanciu ve ark., 2011; Vasconcelos ve ark., 2017).

Polenlerin besin değerinin, toplam protein içeriğinden ziyade aminoasit kompozisyonu ile daha doğru bir şekilde tanımlanabileceği bildirilmektedir. Bir başka deyişle, gerekli esansiyel aminoasit miktarı yetersiz olduğunda, polenin besin değeri azalmaktadır (Cook ve ark., 2003). Örneğin; mısır poleninin besleyici özelliklerinin ortaya konması amacıyla yürütülen bir çalışmada, mısır poleninde histidin miktarının düşük olmasına bağlı olarak ana arının yumurtlama performansının azaldığı ve işçi arıların ömürlerinin kısaldığı belirlenmiştir (Höcherl ve ark., 2012).

Yunanistan'da yürütülen bir çalışmada bal arılarının mevsim boyunca topladıkları polenlerin protein içeriğinin %13,88-%25,02 arasında değiştiği bildirilmiştir. İlkbaharda ortalama %24,35 protein içeriğine sahip polen toplayan arı kolonileri, yüksek bir üreme ve gelişme düzeyini koruyabilirken, sonbaharda toplanan polende protein içeriği ortalama %15,57 olduğunda, kolonilerin gelişimi yavaşlamaktadır. Polenin besin değeri ile arı kolonilerinin gelişimi ve sağlığı arasında önemli bir ilişki bulunduğu tespit edilmiştir (Radev ve ark., 2014; Frias ve ark., 2016).

Bal arılarına polen takviyesi yapılmasının mümkün olmadığı durumlarda koloni gelişimi, koloni dayanıklılığı, kışlama ve bal üretimi gibi işlemlerin sorunsuz devam edebilmesi amacıyla kolonilere alternatif protein kaynakları verilmesi

gerekmektedir. Polen haricinde bitkisel ve hayvansal kökenli diğer protein kaynaklarının (mercimek unu, soya fasulyesi, soya fasulyesi unu, bezelye unu, ekmekek mayası, bira mayası, bira maltı, buğday gluteni, yağsız süt tozu, balık unu gibi) arılara protein kaynağı olarak verildiği bildirilmiştir fakat bu ve benzer protein kaynakları polen kadar etkili olamamaktadır (Şahinler ve Kaya, 2001; Irandoust ve Ebadi, 2013; Mirjanic ve ark., 2013; Gameda, 2014; El-Wahab ve ark., 2016).

Tayland'ta farklı polen kaynakları (çay, kahve ve acı çalı) ile beslemenin, arı sütünde protein oranını etkilemediği fakat 10-HDA, 9-HDA düzeylerini ve antibakteriyel aktiviteyi azalttığı belirlenmiştir (Pattamayutanon ve ark., 2018). Bu durum; arı sağlığı ve yaşamı açısından taze polene alternatif olabilecek kaliteli bir ikame besinin olamayacağını ortaya koymaktadır.

Karbonhidrat: Tarlacı arılar tarafından bitkilerden toplanarak kovana getirilen nektar en temel karbonhidrat kaynağıdır. Kovan içi sıcaklığının ayarlanması, mum salgılama ve petek kabartma, kuluçka bakımı ve koloni düzenini sağlanması için gereken diğer birçok aktivite açısından karbonhidratlar büyük önem taşımaktadır (Brodschneider ve Crailsheim, 2010). Esas olarak karbonhidrat kaynağı olarak kullanılan nektar aynı zamanda bazı aminoasitleri ve yağları da içerebilir (DeGrandi-Hoffman ve ark., 2010).

Arı beslemede doğal nektar kaynağı dışında karbonhidrat kaynağı olarak belli oranlarda hazırlanan pancar şekeri şurupları ile besleme yapılmaktadır. Bal arısı kolonilerine sakkaroz (beyaz şekere veya kristal toz seker) içerikli şurupların verilmesi genel bakış açısıyla koloninin açlığını önlemek veya kuluçka faaliyetlerini desteklemek için kullanılmaktadır. Şeker şurubu ile besleme ayrıca, kovanda polen stoku oluşturmak amacıyla tarlacılık yapan arı sayısının artırılmasında da yararlı olabilmektedir. Hâlihazırda şekerle beslemede çeşitli uygulama yöntemleri kullanılmaktadır.

Her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kristal toz şekere (sakkaroz) ya da sofraya şekeri arı kolonilerinin beslenmesinde tercih edilen şekerdir. Diğer birçok ürün bal arısı sağlığına zararlı olabilecek maddeler bulundurma potansiyeline sahiptir. Doğal nektar akışı başladığında, arı kolonilerine şeker verilmemelidir (Somerville, 2014; Güler ve ark., 2018). Nektara yani bala alternatif olarak; enzimli invert şurup, asitli invert şurup, şurup, şeker kamışı suyu, yüksek fruktozlu mısır şurubu, sukroz şurubu kullanılmaktadır (Carrillo ve ark., 2015; Mirjanic ve ark., 2013; Sammataro ve Weiss, 2013; Gameda, 2014; Abou-Shaara, 2017; Güler ve ark., 2018; Koru, 2018). Sadece şeker şurupları ile beslenen kolonilerdeki arıların hipofaringal bezlerinin gelişiminin, proteince zengin polenle beslenen kolonilerdekilerden daha geride oldukları bilinmektedir (DeGrandi-Hoffman ve ark., 2010). Güler ve arkadaşları (2018), yaptıkları çalışmada glikoz hariç, diğer endüstriyel şekerlerin, ilkbaharda koloni gelişimini desteklemek için kullanılabileceğini, ancak sakkaroz dışındaki sanayi şekerlerinin kolonilerin kışlık karbonhidrat ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılmaması gerektiğini bildirmişlerdir.

Su: Bal arısı kolonilerinde su; balın sulandırılması, arı sütü üretiminin gerçekleştirilmesi, kovan içi sıcaklık ve neminin ayarlanması, yavruların aşırı sıcaktan korunması için kullanılmaktadır. Kovana getirilen su günlük olarak tüketilmekte yani depo edilmemektedir. Su sıkıntısının yaşandığı kurak dönemlerde arılar, suya ulaşabilmek için uzun mesafelere çok sayıda uçuş yapmak zorunda kalabilmekte ve bu yüzden daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Su kaynağında yaşanan sıkıntı bal arılarında stresin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Mert ve Yücel, 2007; Genç ve Dodoloğlu, 2002). Bal arısının su ihtiyacı; hava sıcaklığına ve metabolik işleyiş için tüketilen su miktarına bağlıdır. Su, tuzlar ve pek çok organik

madde için genel bir organik çözücü olduğundan hücredeki metabolik aktiviteler için gereklidir. Kolonilerin su ihtiyaçları yoğun yavru yetiştirme döneminde en üst düzeye ulaşmaktadır. Yavru besininin %66'sını su oluşturmaktadır. Arıların 18-32°C arasındaki ılık suları tercih ettikleri bildirilmektedir (Genç ve Dodoloğlu, 2002). Bal arıları mikro besin ihtiyaçlarını polen ve sudan karşılamaktadırlar. Özellikle sonbahar döneminde sudan aldıkları magnezyum, potasyum ve kalsiyum düzeyinde artış olmaktadır (Bonoan ve ark., 2018). Arıların kimi zaman kirli sulardan da mineral madde ihtiyacını karşıladığı görülmektedir (Lau ve Nieh, 2016).

Arılar su kaynaklarını, suyun üzerindeki havada bulunan nispi nem oranının yüksek oluşundan yararlanarak bulmaktadırlar. Antenleri üzerindeki nem algılayıcıları sayesinde, birbirlerinden %5 farklı nispi nem içeren su kaynaklarını ayırt edebilmektedirler. Su kaynağını bulduklarında salgıladıkları nasanov feromonu ile kaynağın yerini işaretlerler. Su taşıyan arı, taşıdığı suyun %70'ini kovanda depo görevi yapan arılara verirken, geri kalan kısmı kendi ihtiyacı için kullanmaktadır (Öder, 2006). Su, termoregülasyonun sağlanmasında önemli bir etkidir. Aşırı sıcak havalarda arıların kullandığı su kaynaklarının kontrol edilmesi önem taşımaktadır. Su kaynaklarında yetersizlik varsa, arılık çevresine suluklar yerleştirilerek bal arılarının yaşadığı susuzluk stresi azaltılabilir. Özellikle hava sıcaklığı 40 °C'nin üzerinde olduğu durumda kovanın serinletilmesi amacıyla yemliklerle su verilmesi avantaj sağlayabilir. Bu şekilde arılar, suyu aramak için harcaacakları enerjiyi koloninin diğer gereksinimlerini sağlamak amacıyla kullanabilirler (Yıldızdal ve ark. 2014; Yeninar ve ark., 2015).

Beslemenin Arı Davranışları; Endokrin Sistemi ve Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Besin Kaynağı Haberleşmesi: Doğadaki her canlı varlığını devam ettirebilmek için besine ihtiyaç duymaktadır. Sürekli değişim halinde

olan besin kaynaklarının arıcılıkta önemi büyüktür. Değişim gösteren bu besin kaynaklarının yerini, verimliliğini ve uzaklığını tespit eden bal arıları, bu bilgileri kolonideki diğer bireylerle paylaşır. Bu paylaşımı da “arı dansı” ile yaparlar (Visscher ve Seeley, 1982; Srinivasan ve ark., 2000; Crist, 2004; Biesmeijer ve Seeley, 2005; Öder, 2006; Özsoy ve ark., 2015). Tarlacı arılar kovani terk etmeden önce besin kaynağının uzaklığına göre yanlarında “yakıt besin” veya polen toplama sırasında “yapıştırıcı” görevi yapmak üzere bir miktar bal taşır. Polen toplayan tarlacı arılar kovani terk ederken, depo besinlerini ayarlamak için besin toplama tecrübelerinden elde edilen bilgileri kullanırlar (Harano ve Mitsuata-Asai, 2014). Bal arılarının iletişim sistemi, çevre kontrolü sistemi, savunma sistemi ve görev dağılımı, biyolojik sistem içerisinde sosyal durumlarının şaşırtıcı ölçüde gelişmiş olduğunun göstergesidir. Örneğin tarlacı arılar; kaşif arılar, yeni uçmaya başlamış tarlacı arılar ve deneyimli tarlacılar olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Koloni ihtiyaçları, besin kaynaklarının durumu, tarlacı arıların deneyim düzeyleri gibi etmenler arı danslarını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Srinivasan ve ark., 2000; Özsoy ve ark., 2015).

Tarlacı arıların bitki tercihleri koloni ihtiyacına göre değişmektedir. Farklı bitki türlerine ait polenlerin besin kompozisyonları farklılık göstermektedir. Bal arıları farklı polen türlerini ayırt etme yeteneklerine bağlı olarak, uygun besin kalitesine sahip polenlerin seçilmesinde yarar sağlayacaktır. Bununla birlikte, arıların farklı polen türlerini (elma, badem) ayırt etmek için görsel, koku alma ve/veya kemotaktik işaretlerden nasıl yararlandıkları konusunda çok az çalışma bulunmaktadır. Sonuç olarak arıların kemotaktik ve koku ipuçlarını kullanacakları zaman, farklı polen tipleri arasında ayırım yapabildikleri ve görsel ipuçlarını değerlendirme performanslarının daha da arttırdığı bildirilmektedir. Yaz arılarının öğrenme yeteneklerinin kış arılarından daha hızlı olduğu

ve polen tercihleri konusunda çok boyutlu bilgilerinin bulunduğu vurgulanmaktadır (Ruedenauer ve ark., 2018).

Termoregülasyon: Koloni yaşamında kovan içi sıcaklığının ayarlanması (termoregülasyon) koloninin devamlılığı açısından yaşamsal önem taşımaktadır (Simone-Finstrom ve ark., 2014). Yetersiz beslenme koşullarında kovan içi sıcaklığını sabit tutmak neredeyse imkânsızdır. Kovan içi sıcaklığının optimal düzeyin dışına çıktığı durumlarda özellikle larva ve pupa gelişimleri olumsuz etkilenmekte, işçi arılarda kanat kıvrılmaları, beyin hasarı, davranışsal bozukluklar ve diğer gelişimsel aksaklıklar meydana gelmektedir (Altan ve Tolon, 1995; Groh ve ark., 2004; Jones ve ark., 2005).

Vitellogenin (Vg): Polen ve arı ekmeğinin metabolize edilmesi ile yağ dokuda (fat body) rezerv gıda maddesi olarak depolanan vitellogenin; fosfolipoglikoprotein olup, bal arısının yaşamsal fonksiyonlarını doğrudan etkilemektedir. Ana arılarda yumurta üretimiyle ilişkili olduğu gibi bal arılarını oksidatif strese karşı koruyan ve yaşam uzunluklarını arttıran fonksiyonları bulunmaktadır (Tanaka ve Hartfelder, 2004; Seehuus ve ark., 2006; Corona ve ark., 2007; Alaux ve ark., 2010; Salmela ve Sundström, 2017). Bal arısında vitellogenin sentezi arının beslenme durumuna, özellikle polenin kolonideki mevcudiyetine ve kalitesine bağlıdır. Çünkü polen, bal arıları için tek doğal aminoasit kaynağıdır (Bitondi ve Simoes, 1996). Ana arıların hemolenfinde (vücut sıvısı) çok yüksek vitellogenin seviyeleri saptanırken, işçilerde bu seviyenin görev dağılımına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir (Corona ve ark., 2007). Örneğin; kovan içinde görev yapan bakıcı arılarda yüksek vitellogenin, kovan dışında görev yapan tarlacı arılarda ise düşük vitellogenin değerleri bildirilmektedir (Nelson ve ark., 2007; Antonio ve ark., 2008; Azevedo ve ark., 2011). Afrika kökenli bal arısı işçilerinin (*Apis mellifera* L.) hemolenfinde tüketilen polen

miktarı ile vitellogenin (Vg) ve juvenil hormon (JH) düzeyleri arasındaki ilişkinin incelendiği çalışmada, farklı polen kaynakları ile beslenen genç işçi arıların hemolenfinde vitellogenin düzeyinin polen tüketiminden etkilendiği, ancak bu arılarda juvenil hormon düzeyinin polen tüketiminden etkilenmediği bildirilmiştir (Bitondi ve Simoes, 1996).

Juvenil Hormon: Bal arılarında bakıcılık görevinden tarlacılığa geçiş, hemolenfindeki juvenil hormon düzeyinin ve biyosentezinin artması ile yönlendirilmektedir. Bal arılarında sonbahar mevsiminde çevrede besin kaynaklarının azalması ile birlikte aktivite azalmakta, hemolenfindeki juvenil hormon düzeyinin düşmesine bağlı olarak kovan içi görevlere dönme eğilimi görülmektedir (Huang ve Robinson, 1995). Yürütülen bir çalışmada tarlacı arıların hemolenfinde görülen yüksek JH düzeyinin besin arama davranışından etkilenmediği, ancak diüurnal olarak modüle edildiği bildirilmiştir (Elekonich ve ark., 2001). Bir işçi bal arısı ortalama olarak 30-60 gün arasında yaşamaktadır. Bu süre zarfında kolonide farklı görevler üstlenmektedir. Kovan içinde hizmet görevini tamamladığı üçüncü haftadan sonra bakıcı arılar, tarlacı arı görevine yönelmektedir. Bu dönemde hemolenfinde juvenil hormon üretiminde belirgin bir artış görülmektedir. Tarlacılık görevine geçiş zamanı, değişen kovan veya çevre koşullarına göre hızlandırılabilir veya geciktirilebilmektedir. Örneğin, kovanda yaşlı tarlacı işçi arıların sayısının az olması durumunda, kimi arılar bilinçli olarak hızlı gelişime uğrayarak tarlacılık faaliyetlerine erken başlayabilmektedir (Fahrbach ve Robinson, 1996). Bakıcı arıların ve tarlacıların stres koşullarına verdikleri tepkiyi belirlemek için yürütülen bir çalışmada, stres altında kalan bakıcı arıların hemolenfinde juvenil hormon düzeyinin arttığı ve buna bağlı olarak erken tarlacılık davranışı gösterdikleri bildirilmiştir (Lin ve ark., 2004).

Bağışıklık: Bal arılarının sağlıklı bir şekilde koloni faaliyetini devam ettirebilmesi önemli ölçüde kovan içerisinde depoladıkları besin maddelerine bağlıdır. İşçi arıların vücutlarında depoladıkları protein rezervlerinin düşük seviyelerde olması nedeni ile bu eksikliği telafi edebilmek adına, yaşlarına bağlı olarak günlük 3,4–4,3 mg polen tüketmeleri gerekmektedir (Crailsheim ve ark., 1992). Günümüzde birçok tarım bölgesinde tek bir bitki türün yetiştirilmesi (monokültür) ve buna bağlı olarak biyoçeşitliliğin azalması sonucu bu tür bölgelerde (pamuk, ay çiçeği, mısır vb.) bulunan kolonilerin proteince zengin farklı polen kaynaklarına ulaşmaları ve besin ihtiyaçlarını doğal yollardan karşılayabilmeleri zorlaşmaktadır (Naug, 2009). Bal arısı beslenmesi konusunda yapılan kapsamlı çalışmalar rasyonun protein seviyesi ve koloninin bağışıklık düzeyi arasındaki doğrusal ilişkiye işaret ederken, protein kaynaklarındaki yetersizliğin takviye besinler ile karşılanması yolu ile koloni kayıplarının azaltılabileceği bildirilmektedir (DeGrandi-Hoffman ve ark., 2010). Bağışıklık sisteminin sürekliliği organizma açısından en masraflı fizyolojik aktivitelerden biri olarak kabul edilmektedir (Lochmiller ve Deerenberg, 2000). Güçlü bir bağışıklık sistemi oluşturulmasında yeterli miktarda protein alınması hayati önem taşırken (Wilson-Rich ve ark., 2008) protein yetersizliği görülen kolonilerde karşılaşılabilen bağışıklık sistemi sorunları hastalıkların ve parazitlerin daha hızlı yayılmalarına zemin hazırlamaktadır (DeGrandi-Hoffman ve ark., 2010).

Besin yetersizliğinden ya da düşük kaliteli besinlerle beslenmeden kaynaklanan stres ve hastalıklar, bal arısının yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Kötü beslenme, viral ve fungal hastalıklara karşı duyarlılığın artmasına yol açabilir. Bazı arı patojenleri arı beslenme fizyolojisi üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Bal arısı sağlığındaki bozulmalar, birbiriyle etkileşimde bulunan çoklu çevresel stres faktörlerine atfedilmiştir; en önemlileri arasında

besin eksikliği ve parazitler/patojenler bulunmaktadır (Brodschneider ve ark., 2010; DeGrandi-Hoffman ve Chen, 2015; Dolezal ve Toth, 2018). Nektar akım döneminde, nosema ve mikrosporidia türlerinin enfeksiyonunun daha çok tarlacı arılardan kaynaklandığı, kovan içinde nosema sporlarının toplanılan ve depolanan polen ile arı ekmeğine bulaşması sonucunda bu iki besin maddesinde hastalık etmeninin bulunabileceği bildirilmiştir (Sokół ve Michalczuk, 2016).

Arılar, yetersiz beslenme ve hastalık etkileri nedeniyle çeşitli çevresel zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Polen arı için en sağlıklı besindir, ancak ticari olarak üretilen polen içeren yemler ile polen ikame yemleri de arıcılık uygulamalarında kullanılmaktadır. Yürütülen bir çalışmada doğal ve yapay besin rasyonlar ile beslenmenin etkisi araştırılmış ve bal arısının doğal polenle beslenmesinin, hemolenflerinde vitellogenin düzeyini diğer hazır yemlerle beslenmeye karşı daha fazla arttırdığı ortaya konmuştur (Azzouz-Olden ve ark., 2018). Doğal taze polenle beslenen bal arısı kolonilerinin, protein takviyeleri ile beslenenlere göre daha düşük patojen yükü taşıdıkları ve kıştan daha kuvvetli çıktıkları bildirilmiştir (DeGrandi-Hoffman ve ark., 2016).

Huag (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, kaliteli polen kaynakları ile beslenen bal arısı kolonilerinin *Nosema ceranae* ve varroaya karşı dirençlerinin arttığı belirtilmektedir. Özellikle varroa arı pupaları üzerinde zarar vermekte ve metamorfoz sırasında fizyolojik olarak ağırlık kaybına neden olmaktadır. Varroa nedeniyle yaşanan bu kayıpların, polifloral polen takviyesi yapılması durumunda azaldığı bildirilmektedir (Piou ve ark., 2018).

Zararlılara karşı kimyasal savaşım gerçekleştirilen tarım alanlarında kullanılan pestisitler bal arılarının topladıkları besin maddeleri vasıtası ile kovana kadar getirilerek letal ve subletal dozlarda etkili olabilmektedirler. Neonikotinoid grubu insektisit uygulanmış mısır

tohumlarından çimlendirilen mısır bitkilerinden elde edilen yaprak ucu damlalarının bal arıları üzerinde öldürücü düzeylerde etki gösterebilen insektisit içerdiği rapor edilmiştir (Brodschneider ve Crailsheim, 2010).

SONUÇ

Bal arıları, biyoçeşitliliğin sürdürülmesine katkı sağlayan doğadaki en önemli tozlayıcılardan birisidir. Günümüzde, gerek tozlaşmadaki görevi gerekse arı ürünleri açısından önemli olan bal arıları çeşitli nedenlerle yok olmaktadır. Arılar da, tüm canlılarda olduğu gibi yeterli besin kaynağı sağlanamadığında strese girmekte, gelişmemekte buna bağlı olarak her türlü patojen ve parazite açık hale gelmektedir. Bütün bu olumsuzluklara ani iklim değişiklikleri ve tarımda uygulanan pestisitlerin eklemesiyle koloni kayıpları büyük boyutlara ulaşmaktadır. Arıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için kovanda yeterli miktarda bal bulunması çok önemlidir. Kolonide kuluçka faaliyetlerinin devamlılığı ve genç bireylerin gelişimi için proteine yani polene ihtiyaç vardır. Arıcılar tarafından beslenme denildiğinde ise akla ilk şeker şurubu (karbonhidratlar) gelmektedir. Son zamanlarda polen yerine ikame arı keklerinin kullanıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, bazı protein kaynaklarının polen kadar olmasa da arı beslenmesinde olumlu etkiler gösterdiği ortaya konmakla beraber, kullanılan hazır keklerin besin içeriklerinin koloni ihtiyacını tam olarak karşılayacak düzeyde olmadığına dikkat çekilmektedir. Bu riski ortadan kaldırmak için arıcılar ilkbahar döneminde kovanlardan taze topladıkları poleni soğuk zincirde saklayarak, dönem içerisinde arıların ihtiyacı durumunda kovana takviye besin olarak vermelidir. Son zamanlarda monofloral ekim alanlarının artması, ani iklim değişimleri, yoğun tarımsal faaliyet nedeniyle biyoçeşitliliğin azalması ve diğer birçok etkenin sonucu arılar ihtiyaç duydukları yeterli ve dengeli besini bulmakta zorluk yaşamaktadır. Kolonilerin

ihtiyacı olması durumunda zamanında ve yeterli miktarda karbonhidrat ve protein beslenmesi yapılmalıdır. Özellikle kışlama öncesi kolonilere yeterli bal stoku sağlanması önem taşımaktadır. Ancak kışlık bal stoku çam balından sağlanmamalıdır. Özellikle çam balı üretimi yapılan bölgelerde çam balı kovandan alındıktan sonra, arıların püren (*Erica arborea spp.*) bitkisi gibi bol polen içeren ve yüksek enerjili bir nektar kaynağına taşınması, bu balın kışlık stok olarak koloniye bırakılması, arının besin açısından kışı güçlü bir şekilde geçirmesine yardımcı olacaktır. Şayet buna imkan yoksa; ucuz ballardan (pamuk, ayçiçeği vs) 2/1 oranında hazırlanacak bir şerbetle de arı için iyi ve doğal bir besin kaynağı kovana sunulabilir. Hazır besin grubu içerisinde yer alan, içeriğinde çeşitli kimyasallar bulunan ticari keklerin, bekletilmiş gıdaların arıya verilmesi arı sağlığı açısından riskli olabilmektedir. Arıya daima “temiz, doğal ve taze” besin sunmak önemlidir. İyi beslenen arıların sağlıklı kışlaması, güçlü bir popülasyon düzeyine ulaşması, hastalık ve zararlılara karşı daha mukavim olması, yüksek verimin ve sürdürülebilir arıcılığın garantisidir.

KAYNAKLAR

- Abou-Shaara HF, 2017. Effects of various sugar feeding choices on survival and tolerance of honey bee workers to low temperatures. *Journal of Entomological and Acarological Research*, 49(1): 6-12
- Alaux C, Ducloz F, Crauser D, Conte YL, 2010. Diet effects on honeybee immunocompetence. *Biology Letters* (6): 562–565.
- Altan Ö, Tolon B, 1995. Bal arılarında sıcaklık kontrolü (Termoregülasyon). *E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2): 233-240.
- Antonio DSM, Guidugli-Lazzarini KR, Do Nascimento AM, Simões ZLP, Hartfelder K, 2008. RNAi-mediated silencing of vitellogenin gene function turns honeybee (*Apis mellifera*) workers into extremely precocious foragers. *Naturwissenschaften*, 95(10):953-961.
- Azevedo DO, Zanuncio JC, Delabie JHC, Serrao, JE, 2011. Temporal variation of vitellogenin synthesis in *Ectatomma tuberculatum* (Formicidae: Ectatomminae) workers. *Journal of insect physiology*, 57(7): 972-977.

- Azzouz-Olden F, Hunt A, Degrandi-Hoffman G, 2018. Transcriptional Response Of Honey Bee (*Apis mellifera*) To Differential Nutritional Status And *Nosema* Infection. *Bmc Genomics*:19.1: 628.
- Biesmeijer JC, Seeley TD, 2005. The use of waggle dance information by honey bees throughout their foraging careers. *Behav Ecol Sociobiol* 59: 133-142
- Bitondi MMG, Simoes ZLP, 1996. The relationship between level of pollen in the diet, vitellogenin and juvenile hormone titres in Africanized *Apis mellifera* workers. *Journal of Apicultural Research* 35: 27-36.
- Brodtschneider R, Moosbeckhofer R, Crailsheim K, 2010. Surveys as a tool to record winter losses of honey bee colonies: a two year case study in Austria and South Tyrol. *Journal of Apicultural Research*, 49(1): 23-30.
- Brodtschneider R, Crailsheim K, 2010. Nutrition and health in honey bees. *Apidologie*, 41(3): 278-294.
- Bonoan RE, O'Connor LD, Starks PT, 2018. Seasonality of honey bee (*Apis mellifera*) micronutrient supplementation and environmental limitation. *Journal of insect physiology*, 107: 23-28.
- Carrillo MP, Kadri SM, Veiga N, Orsi RDO, 2015. Energetic feedings influence beeswax production by *Apis mellifera* L. honeybees. *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, 37(1): 73-76.
- Crist E, 2004. Can an Insect Speak? *Social Studies of Science*,34(1):7-43.
doi:10.1177/0306312704040611
- Cook SM, Awmack CS, Murray DA, Williams IH, 2003. Are honey bees' foraging preferences affected by pollen amino acid composition? *Ecol. Entomol.* 28: 622-627.
- Corona M, Velarde R, Remolina S, Moran-Lauter A, Wang Y, Hughes K, Robinson GE, 2007. Vitellogenin, juvenile hormone, insulin signaling, and queen honey bee longevity. *Proc Natl Acad Sci USA*, 104(17): 7128-7133
- Crailsheim K, 1990. The protein balance of the honey bee worker. *Apidologie*, 21(5): 417-429.
- Crailsheim K, Schneider LHW, Hrassnigg N, Bühlmann G, Brosch U, Gmeinbauer R, 1992. Pollen consumption and utilization in worker honeybees (*Apis mellifera carnica*): Dependence on individual age and function. *J Insect Physiol* 38: 409-419.
- DeGrandi-Hoffman G, Chen Y, Huang E, Huang MH, 2010. The effect of diet on protein concentration, hypopharyngeal gland development and virus load in worker honey bees (*Apis mellifera* L.). *Journal of Insect Physiology*, 56(9): 1184-1191.
- DeGrandi-Hoffman G, Chen Y, 2015. Nutrition, immunity and viral infections in honey bees. *Current Opinion in Insect Science*, 10:170-176.
- DeGrandi-Hoffman G, Chen Y, Rivera R, Carroll M, Chambers M, Hidalgo G, De Jong EW, 2016. Honey bee colonies provided with natural forage have lower pathogen loads and higher overwinter survival than those fed protein supplements. *Apidologie*, 47(2): 186-196.
- De Jong D, da Silva EJ, Kevan PG, Atkinson JL, 2009. Pollen substitutes increase honey bee haemolymph protein levels as much as or more than does pollen. *Journal of Apicultural Research*, 48(1): 34-37.
- Di Pasquale G, Salignon M, Le Conte Y, Belzunces LP, Decourtye A, Kretzschmar A, Alaux C, 2013. Influence of pollen nutrition on honey bee health: do pollen quality and diversity matter?. *PLoS one*, 8(8): e72016.
- Doğaroğlu M, 2007. Story of honey from flower to table. *Yapı Kredi Yayınları, Mas Matbaacılık, İstanbul. ISBN: 978-975-08-1323-8. pp: 207.*
- Dolezal AG, Toth AL, 2018. Feedbacks between nutrition and disease in honey bee health. *Current opinion in insect science*. 26: 114-119.
- Donkersley P, Rhodes G, Pickup RW, Jones KC, Power EF, Wright GA, Wilson K, 2017. Nutritional composition of honey bee food stores vary with floral composition. *Oecologia*, 185(4): 749-761.
- El-Wahab TEA, Ghania AMM, Zidan EW, 2016. Assessment a new pollen supplement diet for honey bee colonies and their effects on some biological activities. *International Journal of Agricultural Technology*, 12(1): 55-62.
- Elekonich MM, Schulz DJ, Bloch G, Robinson GE, 2001. Juvenile hormone levels in honey bee (*Apis mellifera* L.) foragers: foraging experience and diurnal variation. *Journal of Insect Physiology*, 47(10): 1119-1125.
- Fahrbach S E, Robinson GE, 1996. Juvenile hormone, behavioral maturation, and brain structure in the honey bee. *Developmental neuroscience*, 18(1-2), 102-114.
- Frias BED, Barbosa CD, Lourenço AP, 2016. Pollen nutrition in honey bees (*Apis mellifera*): impact on adult health. *Apidologie*, 47(1): 15-25.
- Gemeda TK, 2014. Testing the effect of dearth period supplementary feeding of honeybee (*Apis mellifera*) on brood development and honey production. *Int. J. Adv. Res.*, 2: 319-324.
- Genç F, Dodoloğlu A, 2002. Arıcılığın Temel Esasları. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları no: 166. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi. Erzurum.

- Güler A, Ekinci D, Biyik S, Garipoglu AV, Onder H, Kocaokutgen H, 2018. Effects of Feeding Honey Bees (Hymenoptera: Apidae) With Industrial Sugars Produced by Plants Using Different Photosynthetic Cycles (Carbon C3 and C4) on the Colony Wintering Ability, Lifespan, and Forage Behavior. *Journal of economic entomology*, 111(5): 2003-2010.
- Groh C, Tautz J, Rössler W, 2004. Synaptic organization in the adult honey bee brain is influenced by brood-temperature control during pupal development. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(12): 4268-4273.
- Harano K, Mitsuhata-Asai A, 2014. Honey loading for pollen collection: regulation of crop content in honeybee pollen foragers on leaving hive. *Naturwissenschaften* 101: 595-598.
- Höcherl N, Siede R, Illies I, Gätschenberger H, Tautz J, 2012. Evaluation of the nutritive value of maize for honey bees. *Journal of insect physiology*, 58(2): 278-285.
- Huang ZY, Robinson GE, 1995. Seasonal changes in juvenile hormone titers and rates of biosynthesis in honey bees. *Journal of Comparative Physiology B*, 165(1): 18-28.
- Huang Z, 2012. Pollen nutrition affects honey bee stress resistance. *Terrestrial Arthropod Reviews*, 5(2), 175-189.
- Irandoost H, Ebadi R, 2013. Nutritional Effects of High Protein Feeds on Growth, Development, Performance and Overwintering of Honey Bee (*Apis mellifera* L.). *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 1(6): 601-613.
- Jones, JC, Helliwell P, Beekman M, Maleszka R, Oldroyd BP, 2005. The effects of rearing temperature on developmental stability and learning and memory in the honey bee, *Apis mellifera*. *Journal of comparative physiology A*, 191(12): 1121-1129
- Keller I, Fluri P, Imdorf A, 2005a. Pollen nutrition and colony development in honey bees: part 1. *Bee World*, 86(1): 3-10.
- Keller I, Fluri P, Imdorf A, 2005b. Pollen nutrition and colony development in honey bees—Part II. *Bee World*, 86(2): 27-34.
- Koru BY, 2018. Bal Arılarında (*Apis mellifera*) Beslenme Farklılığının Yaşam Uzunluğu, Gelişme, Davranış (Amilp-1, Vg) Ve Nörotransmitter Salınımını Düzenleyen (Brp) Genlerindeki Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ. 65 sayfa.
- Lau PW, Nieh JC, 2016. Salt preferences of honey bee water foragers. *Journal of Experimental Biology*, 219(6): 790-796.
- Lin H, Dusset C, Huang ZY, 2004. Short-term changes in juvenile hormone titers in honey bee workers due to stress. *Apidologie*, 35(3): 319-327.
- Lochmiller RL, Deerenberg C, 2000. Trade-offs in evolutionary immunology: just what is the cost of immunity?. *Oikos*, 88(1): 87-98.
- Mert G, YücelB, 2007. Arılarda stresle mücadele yöntemleri. V. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi, 5-8 Eylül. Van.
- Mirjanic G, Tlak-Gajger I, Mladenovic M, Kozaric Z, 2013. Impact of different feed on intestine health of honey bees. XXXIII International Apicultural Congress, Apimondia, Kyiv, Ukraine (pp. 29-09).
- Naug D, 2009. Nutritional stress due to habitat loss may explain recent honeybee colony collapses. *Biological Conservation*, 142(10): 2369-2372.
- Nelson CM, Ihle KE, Fondrk MK, Page Jr, RE, Amdam GV, 2007. The gene vitellogenin has multiple coordinating effects on social organization. *PLoS biology*, 5(3): e62
- Oskay D, Oskay GS, 2017. Bal Arısı Ek Beslemesinde Sorunlar Ve Çözüm Önerileri. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 9(1), 1-8.
- Öder E, 2006. Uygulamalı Arıcılık. ISBN 975-9944-62-243-5. Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri. İzmir
- Özsoy N, Topal E, Boran O, Karaca Ü, 2015. Bal Arısı (*Apis mellifera* L.) Dansı: Besin Kaynağı Haberleşmesi. 9. Ulusal Zootekni Kongresi. Kongre Kitabı. S: (709-714). 3-5 Eylül. Konya. Poster
- Pattamayutanon P, Peng CC, Sinpoo C, Chantawannakul P, 2018. Effects of Pollen Feeding on Quality of Royal Jelly. *Journal of economic entomology*, 111(6), 2974-2978.
- Pernal SF, Currie RW, 2000. Pollen quality of fresh and 1-year-old single pollen diets for worker honey bees (*Apis mellifera* L.). *Apidologie*, 31(3): 387-409.
- Piou V, Tabart J, Hemptinne JL, Vétillard A, 2018. Effect of pollen extract supplementation on the varroa tolerance of honey bee (*Apis mellifera*) larvae reared in vitro. *Experimental and Applied Acarology*, 74(1): 25-41.
- Pirk CW, Boodhoo C, Human H, Nicolson SW, 2010. The importance of protein type and protein to carbohydrate ratio for survival and ovarian activation of caged honeybees (*Apis mellifera scutellata*). *Apidologie*, 41(1): 62-72.

- Radev Zh, Liolios V, Tananaki C, Thrasyvoulou A, 2014. The impact of the nutritive value of pollen on the development, reproduction and productivity of honey bee (*Apis mellifera* L.). *Bulg. J. Agric. Sci.*, 20: 685-689.
- Ruedenauer FA, Wöhrle C, Spaethe J, Leonhardt SD, 2018. Do honeybees (*Apis mellifera*) differentiate between different pollen types?. *PLoS one*, 13(11): e0205821.
- Salmela H, Sundström LB, 2017. Vitellogenin in inflammation and immunity in social insects. *Inflammation and Cell Signaling*.
- Sammataro D, Weiss M, 2013. Comparison of productivity of colonies of honey bees, *Apis mellifera*, supplemented with sucrose or high fructose corn syrup. *Journal of insect science*, 13(1): 1-12, Article 19
- Schmickl T, Crailsheim K, 2001. Cannibalism and early capping: strategy of honeybee colonies in times of experimental pollen shortages. *Journal of Comparative Physiology A*, 187(7): 541-547.
- Schmidt LS, Schmidt JO, Rao H, Wang W, Xu L, 1995. Feeding preference and survival of young worker honey bees (Hymenoptera: Apidae) fed rape, sesame, and sunflower pollen. *Journal of Economic Entomology*, 88(6): 1591-1595.
- Seeley TD, 1985. *Honeybee ecology*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey pp202.
- Seeley TD., Camazine, S., & Sneyd, J, 1991. Collective decision-making in honeybees: how colonies choose among nectar sources. *Behavioral Ecology and Sociobiology*, 28(4): 277-290.
- Seeley TD, 2009. *The wisdom of the hive: the social physiology of honey bee colonies*. Harvard University Press.
- Seehuus S, Norberg K, Gimsa U, Krekling T, Amdam G, 2006. Reproductive protein protects functionally sterile honey bee workers from oxidative stress. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103(4): 962-967
- Shumkova R, Zhelyazkova I, Lazarov S, Balkanska R, 2017. Effect on the chemical composition of the body of worker bees (*Apis mellifera* L.) fed with stimulating products. *Macedonian Journal of Animal Science*, 7(1-2): 129-135.
- Simone-Finstrom M, Foo B, Tarry DR, Starks PT, 2014. Impact of food availability, pathogen exposure, and genetic diversity on thermoregulation in honey bees (*Apis mellifera*). *Journal of insect behavior*, 27(4): 527-539.
- Sokół R, Michalczyk M, 2016. Detection of *Nosema* spp. in worker bees, pollen and bee bread during the honey flow season. *Acta Veterinaria Brno*, 85(3): 261-266.
- Somerville D, 2014. *Feeding sugar to honey bees*. August, Primefact 1343 first edition. Goulburn.
- Srinivasan MV, Zhang S, Altwein M, Tautz J, 2000. Honeybee Navigation: Nature and Calibration of the "Odometer". *Science*, 287(5454): 851-853.
- Stanciu OG, Mărghitaş LA, Dezmirean D, Campos MG, 2011. A comparison between the mineral content of flower and honeybee collected pollen of selected plant origin (*Helianthus annuus* L. and *Salix* sp.). *Rom Biotechnol Lett*, 16(4): 6291-6296.
- Şahinler N, Kaya Ş, 2001. Bal arısı kolonilerini (*Apis mellifera* L.) ek yemlerle beslemenin koloni performansı üzerine etkileri. *Mustafa Kemal Üniv. Zir. Fak. Derg.*, 6(1-2): 83-92.
- Tanaka E, Hartfelder K, 2004. The initial stages of oogenesis and their relation to differential fertility in the honey bee (*Apis mellifera*) castes. *Arthropod Struct Dev*, 33(4): 431-442
- Wheeler MM, Robinson GE, 2014. Diet-dependent gene expression in honey bees: honey vs. sucrose or high fructose corn syrup. *Scientific Reports*, 4, 5726
- Wilson-Rich N, Dres ST, Starks PT, 2008. The ontogeny of immunity: development of innate immune strength in the honey bee (*Apis mellifera*). *Journal of insect physiology*, 54(10-11): 1392-1399.
- Wright GA, Nicolson SW, Shafir S, 2018. *Nutritional Physiology and Ecology of Honey Bees*. Annual review of entomology, 63: 327-344.
- Vasconcelos MRDS, Duarte AWF, Gomes EP, Silva SCD, López AMQ, 2017. Physicochemical composition and antioxidant potential of bee pollen from different botanical sources in Alagoas, Brazil. *Ciência e Agrotecnologia*, 41(4): 447-458.
- Vaudo AD, Tooker JF, Grozinger CM, Patch HM, 2015. Bee nutrition and floral resource restoration. *Current Opinion in Insect Science*, 10: 133-141.
- Visscher PK, Seeley TD, 1982. Foraging Strategy of Honeybee Colonies in a Temperate Deciduous Forest. *Ecology*, 63(6): 1790. doi:10.2307/1940121
- Yeninar H, Akyol E, Yörük A, 2015. Effects of Additive Feeding with Pollen and Water on Some Characteristics of Honeybee Colonies and Pine Honey Production *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 3(12): 948-951.
- Yıldızdal İ, Topal E, Kösoğlu M, Karaca Ü, 2014. Arıcılıkta Suyun Önemi. *Petek Dergisi*. Sayı (13): 16-19.

Muş İlinde Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Sağlık Yönetiminin Belirlenmesi

Galip BAKIR¹, Mustafa KİBAR²

ÖZET: Bu araştırma, Muş ili ve ilçeleri süt sığırcılığı işletmelerinde sağlık yönetimine ait uygulamaların belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, Muş ili ve ilçelerinde 346 işletme sahibiyle yüz yüze anket çalışması yapılmıştır. SPSS paket programı kullanılarak çapraz çizelgeler yapılmış ve mevki-özellik arasındaki ilişkiler khi-kare analizi ile tespit edilmiştir. İşletmelerde görülen hastalıklar frekans değerlerine göre ayak tırnak %55.2, brusella %21.4, şap %61.2 ve hiçbiri %15.9 olarak bulunmuştur. İşletmelerin tamamına yakını (%92.5) koruyucu aşılamayı yapmaktadır. İşletmelerde yaptırılan aşılardan frekans değerlerine göre şap %91.8, brusella %71.3, tuleriyosis %17.1, şarbon %24.3 ve pnemoni %4.5 olarak bulunmuştur. İşletmelerin tamamına yakını veteriner hizmeti almakta ve işletmelerin %61.5'i veteriner hizmetini hastalık görülünce ve %38.5'i düzenli olarak almaktadır. İşletmelerde yetiştirilen ineklerde mastitis görülme oranı %64.7 olarak belirlenmiştir. İşletmelerin mastitisi anlama yöntemleri kızarıklık (%46.4), ateş (%22.6) ve iltihap akması (%75.4) şeklindedir. İşletmelerde buzağılara septisemi aşısı yaptırma oranı %46.6 olarak bulunmuştur. İşletmelerde buzağılarda ishal sorunu %66.6 oranında görülmektedir. İşletmelerde şap başta olmak üzere diğer hastalıkların aşılamaya yapılmasına rağmen görülmesi, işletmelerde hastalıkların çıkmasına sebep olacak bakım besleme ve barınak şartlarının iyileştirilmesi gerektiğini düşündürmektedir. Ayrıca, işletmelerin veteriner hizmetini hastalık görülünce değil, düzenli almalarını sağlayacak bilincin oluşturulması ve önleyici hekimliğin yaygınlaştırılması gerekmektedir.

Anahtar kelimeler: Hastalık, Muş ili, sağlık yönetimi, süt sığırcılığı.

The Determination of Health Management in Dairy Cattle Farms in Muş Province

ABSTRACT: This research was carried out in Muş province and its districts in order to determine the health management practices in dairy cattle farms. For this purpose, a face-to-face survey was conducted with 346 business owners in Muş Province and its districts. Cross-tables were made by using SPSS package program and the relations between position and feature were determined by chi-square analysis. Diseases seen in enterprises according to the frequency are the toenail 55.2%, brucella 21.4%, alum 61.2% and none 15.9% were found. Almost all of the enterprises (92.5%) have protective vaccination. Vaccines in enterprises were found to be 91.8%, brucella 71.3%, tuleriyosis 17.1%, anthrax 24.3% and pneumonia 4.5%. Almost all of the enterprises receive veterinary services and 61.5% of the enterprises receive veterinary care when the disease is seen and 38.5% regularly. The rate of mastitis was determined as 64.7% in the cows raised in enterprises. Methods of understanding mastitis of enterprises are redness (46.4%), fever (22.6%) and inflammation (75.4%). The rate of making septicemia vaccination to calves was 46.6%. Diarrhea problem in calves in enterprises is seen in 66.6%. The fact that other diseases, especially the screed, is seen despite the vaccination, suggests that the feeding and shelter conditions should be improved. Furthermore, it is necessary to establish awareness that will enable veterinarians to receive regular services, not to see the disease, and to promote preventive medicine.

Keywords: Dairy cattle, diseases, health management, Muş province.

¹ Galip BAKIR (Orcid ID: 0000-0002-0816-227X), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

² Mustafa KİBAR (Orcid ID: 0000-0002-1895-019X), Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa KİBAR, e-mail: mustafa.kibar@selcuk.edu.tr

GİRİŞ

Hayvancılıkta birim maliyet ile maksimum ürün elde edebilme, hayvanın verim kapasitesinin tam olarak ortaya çıkarılabilmesine ve hayvanın sağlıklı olmasına bağlıdır. Hayvanın sağlıklı olmaması alınan verimin azalmasına, ürün kalitesinin bozulmasına, veteriner masraflarının yükselmesine ve sürüden ayıklamaların artmasına neden olmaktadır. Türkiye’de sığırcılık işletmelerinde sağlık masrafları gider noktasında önemli bir paya sahiptir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, suni tohumlama ve sağlık giderlerinin işletmenin toplam masraflarının %4.9 ile %5.9’unu oluşturduğu bildirilmektedir (Nizam, 2006; Karakaş Oğuz ve ark., 2012; Yaylak ve ark., 2016).

Muş ilinde tarımsal faaliyet içerisinde hayvancılık ve özelde büyükbaş hayvan yetiştiriciliği önemli bir yere sahiptir. İl genelinde hayvan beslemede önemli bir değer oluşturan çayır ve meraların fazla olması, sığırcılık faaliyetinin sürdürülebilirliği noktasında önemli bir etkidir. Ancak uzun ve sert geçen kış aylarından dolayı meradan faydalanma süresi kısalmakta ve yaklaşık yılın yarısından fazlasında hayvanların ahırlarda barındırılması gerekmektedir. Muş il genelinde 126.540 baş melez, 104.698 baş yerli, 68.280 baş kültür ve 6.990 baş manda bulunmaktadır. Türkiye genelinde büyükbaş hayvan dağılımı içerisinde kültür ırklarının oranı %48.46 iken, Muş ilinde ise %22.28 gibi bir değerdedir. Bu değer, Muş genelinde kültür ırklarının yeteri kadar yaygınlaşmadığını ve bu noktada daha fazla çaba gösterilmesi gerektiğini göstermektedir. İnek başına yıllık ortalama süt verimi kültür ırklarında 3.5 ton, melez ırklarda 2.7 ton, yerli ırklarda 1.4 ton olup ortalama 2.33 ton olarak belirlenmiştir (Anonim, 2018).

Hayvancılıkta olduğu gibi sığır yetiştiriciliğinde de hastalıkları engellemek amacıyla yapılan sağlık koruma uygulamaları yani koruyucu hekimlik, tedaviden çok daha ucuzdur. Bunun için, yetiştiricilerin hayvan

hastalıklarını tanınması, hijyen kurallarına uyması ve gerekli tedbirleri alması işletmelerde hastalıkların görülme sıklığını azaltmaktadır (Yüksel ve ark., 2004). Sığırcılıkta sürü yönetiminin rasyonel bir şekilde uygulanması hastalıklardan korunmada çok önemli bir yere sahiptir. Bu amaçla barınakların düzenlenmesi, temizliği ve dezenfeksiyonu, hayvanların beslenmesi, tırnak kesimi, sağım hijyeni, aşılama ve parazit mücadelesi gibi sürü yönetim uygulamaları ile üretim maliyetleri düşerken, ürün miktar ve kalitesinin artırılması, sürü ömrünün uzatılması mümkün olabilmektedir (Yaylak ve ark., 2016).

Paraziter hastalıklar hem Dünya’da hem de Türkiye’de insan ve hayvan sağlığı ile birlikte işletme ekonomisi için önemlidir. Türkiye, sahip olduğu coğrafi özellikleri ve gelişmişlik durumu gibi risk faktörleri nedeniyle paraziter hastalıkların görülmesi açısından uygun özellikleri taşımaktadır (Karaer ve Nalbantoğlu, 2005). Ayak hastalıkları canlı ağırlık kaybı, ağırlık artışında azalma, üretimden erken çıkma, laktasyon süresi ile süt veriminde azalma, tedavi giderleri ve infertilite gibi sorunlara neden olarak işletme ekonomisini olumsuz olarak etkilemektedir (Biricik, 2003). Mastitis; sağlık giderleri, süt verimi, süt kalitesi, sürüden ayırma oranı, verimlilik, antibiyotik kalıntılar ve antibiyotiğe dayanıklılık gibi hususları etkileyen bir hastalık çeşidi olduğundan Dünya genelinde yetiştiricilerin, veteriner hekimlerin ve sağlık çalışanlarının sürekli ilgi odağı olmuştur (Heringstad ve ark., 2005; Hinrichs ve ark., 2005; Negussie ve ark., 2008).

Genel olarak hayvancılık özelde sığırcılık sektörünün gelişim göstermesi, kırsal alandan şehirlere olan göçün önlenmesi, yetiştiricinin refah payının giderek düştüğü ve işsizliğin yükseldiği günümüzde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu açıdan, bölgedeki işletmecilerin sosyo-ekonomik yapısı ve teknik bilgi düzeylerinin bilinmesi önem arz etmektedir. İşletmelerde yapılan hayvancılık faaliyetlerinin yapısının belirlenmesine yönelik araştırmalar,

hayvansal verim artışına engel olan sorunların bilinmesi ve bu sorunların çözümüne ilişkin önerilerin ortaya konulması açısından da yararlı olabilir. Bu amaçla, ülkenin farklı coğrafik bölgelerinde mevcut sığırcılık işletmelerinin yapısal özelliklerini ortaya koymak üzere yürütülen araştırmalar, son yıllarda artan bir hızla devam etmektedir (Bakır, 2002; Tugay ve Bakır; 2009, Şeker ve ark., 2012; Çoban ve ark., 2013; Ünal ve ark., 2013; Özyürek ve ark., 2014; Bakan ve Aydın, 2016; Koçyiğit ve ark., 2016).

Bu araştırma, Muş yöresindeki süt sığırcılığı işletmelerinde uygulanan bazı sağlık yönetiminin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu bağlamda, işletmelerde görülen hastalıklar, koruyucu amaçlı yapılan aşı ve çeşitleri, veteriner hekim hizmeti alma ve sıklığı, işletmecilerin mastitisi anlama yöntemleri ve buzağılarda ishal vakası incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma materyalini, Muş ili ve ilçelerinde (Malazgirt, Bulanık, Hasköy, Korkut ve Varto) bulunan büyükbaş hayvancılık işletmelerinde yüz yüze yapılan anket verileri oluşturmuştur. Büyükbaş hayvan varlığı bakımından ilçeleri temsil eden köyler, bölgede görev yapan veteriner hekimlerin görüşü alınarak belirlenmiştir. Muş yöresine kayıtlı büyükbaş hayvancılık işletmelerinden 2017 yılında anket yolu ile veriler toplanmıştır. Muş İl Tarım ve Orman Müdürlüğü kayıtlarından alınan toplam işletme sayısı dikkate alınarak, 346 (%3.3) işletme şansa bağlı olarak belirlenmiştir. İşletme sayısının belirlenmesinde örnek hacminin en az %3'ü (Yamane, 2006) veya %10'unun (Cochran, 1977) yeterli olacağı ilkesi dikkate alınmıştır. Verilerin analizlerinde SPSS 21.0 paket programı kullanılarak, çapraz çizelgeler (Crosstabs) oluşturulmuş ve faktörlerin etkilerini belirlemek için khi kare önemlilik testi (Düzgüneş ve ark., 1983) yapılmıştır. Bazı özelliklere ait sonuçlar çapraz tablolardan verilirken bazıları içinse frekans değerleri verilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İşletmelerde görülen hastalıklar frekans değerlerine göre, ayak tırnak %55.2, brusella %21.4, şap %61.2 ve hiçbirisi %15.9 olarak bulunmuştur. İşletmelerin %15.9'unda hiçbir hastalık bulunmadığı beyan edilmiştir. İşletmelerde birden fazla hastalık görülmüş ve gruplama yapılarak verilmiştir (Çizelge 1). Buna göre, işletmelerde en çok görülen hastalık grubu %23.4 oranıyla ayak-tırnak+şap olup, bunu %19.1 oranıyla ayak-tırnak problemi izlemiştir. Mevki bazında ise, işletmelerde en çok görülen hastalıklar Korkut ilçesinde %41.7 oranlarıyla ayak-tırnak+şap ve ayak-tırnak+şap+brusella iken, Hasköy'de ise %52.4 oranıyla ayak-tırnak problemi dikkat çekici bulunmuştur. Mevki ile işletmelerde görülen hastalıklar arasındaki ilişki önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Genellikle yetiştiriciler tarafından önem verilmeyen ve sevilmeyen bir uygulama olarak görülen tırnak bakımı, ineğin verimli ömrünü uzatan ve dolayısıyla işletmenin gelirini artıran bir uygulamadır. Sığırcılıkta ayak tırnak hastalıkları, dünyada sürüde ayıklama nedenleri arasında ilk sıralarda yer almaktadır (Yaylak, 2005; Yaylak ve ark., 2016). Benzer çalışmalarda işletmelerde en sık görülen hastalıkları %12.6 şap (Oluğ, 1996) %58.1 şap (Öztürk, 2009), %50 şap ve %26 brusella (Özyürek ve ark., 2014) olarak belirlenmiştir. İşletmelerde ayak tırnak problemlerine ait görülme oranları yapılan önceki çalışmalarda; Şeker ve ark. (2012) Muş'ta %50.7, Uçak (1992) Samsun'da %23.8, Şahin (1994) Ankara'da %24.2, Oluğ (1996) Burdur'da %3.8, Ildız (1999) Tokat'da %35.6 ve Yaylak ve ark. (2016) İzmir'in Ödemiş ilçesinde %9.3 olarak tespit edilmiştir.

Araştırmada işletmelerde hiçbir hastalık görülmemesi oranı %15.9 olarak bulunmuştur. Benzer araştırmada, Tatar (2007) Aksaray ve Ankara ilinde hastalık görülmediğini söyleyen işletmelerin oranlarını sırasıyla %1.9 ve %15.9 olarak bildirmektedir. Diğer ülkelerdeki süt sığırcılığı işletmelerinde yapılan benzer çalışmalarda en çok

görülen hastalıkları, Duguma ve ark. (2012)'i Etiyopya'da %14.8 iç parazitler ve Heinrichs ve

ark. (1987) süt ırkı düvelerde ise %9.8 ile solunum problemleri olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 1. İşletmelerde görülen hastalıkların mevkiye göre dağılımı

Mevki	Hastalıklar**							Hiçbiri	Toplam
	Ayak-tırnak problemi	Şap	Ayak-tırnak+şap	Şap-brusella	Ayak-tırnak+şap+brusella	Şişkinlik, solunum, çiçek			
Merkez	Adet	6	15	16	3	3	1	10	54
	%	11.1	27.8	29.6	5.6	5.6	1.9	18.5	100.0
Malazgirt	Adet	17	6	15	8	10	3	23	82
	%	20.7	7.3	18.3	9.8	12.2	3.7	28.0	100.0
Bulanık	Adet	21	16	22	9	19	9	13	109
	%	19.3	14.7	20.2	8.3	17.4	8.3	11.9	100.0
Hasköy	Adet	11	4	2	1	1	0	2	21
	%	52.4	19.0	9.5	4.8	4.8	0.0	9.5	100.0
Korkut	Adet	3	0	10	1	10	0	0	24
	%	12.5	0.0	41.7	4.2	41.7	0.0	0.0	100.0
Varto	Adet	8	16	16	8	1	0	7	56
	%	14.3	28.6	28.6	14.3	1.8	0.0	12.5	100.0
Toplam	Adet	66	57	81	30	44	13	55	346
	%	19.1	16.5	23.4	8.7	12.7	3.8	15.9	100.0

**p<0.01

İşletmelerin tamamına yakını (%92.5) koruyucu aşılama yaptırmaktadır. Koruyucu aşılama yaptırmayan işletmelerin %73.1'inin hastalık çıkmadığı için aşılama yaptırmadıkları belirlenmiştir. Ayrıca, işletmecilerin %19.2'sinin faydası olmadığı için aşılama yaptırmaması dikkat çekici olarak bulunmuştur (Çizelge 2). Benzer çalışmalarda işletmelerde koruyucu aşılama yaptırmama oranlarını Uçak (1992) Samsun'da %92.8, Tugay ve Bakır (2009) Giresun'da %99 ve Tümer ve Ağmaz (1989) ise Ege bölgesinde %86.9 olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, Tatar (2007) Aksaray'da bulunan işletmelerin %2.8'inin ise hiçbir aşı yaptırmadıklarını bildirmektedir.

İşletmelerde yaptırılan aşı çeşitleri frekans değerlerine göre şap %91.8, brusella %71.3, thleriosis %17.1, şarbon %24.3 ve pnemoni %4.5 olarak bulunmuştur. İşletmelerde birden fazla aşı uygulanmış ve aşular gruplama yapılarak verilmiştir (Çizelge 3). Buna göre, işletmelerde en çok uygulanan aşı grubu %41.6 oranıyla şap+brusella olup, bunu %16.3 oranıyla şap ve şap+şarbon+brusella kombinasyonu izlemiştir. Mevki bazında ise, işletmelerde en çok uygulanan

aşular Malazgirt ve Bulanık'ta şap+brusella (%62.2 ve %54.5) iken, Hasköy'de ise şap+şarbon+brusella (%50) uygulama oranlarıyla dikkat çekici bulunmuştur. Mevki ile yapılan aşı çeşitleri arasındaki ilişki önemli (P<0.01) bulunmuştur. Tatar (2007) Ankara'daki işletmelerin %96.8'inin şap, %22.6'sının brusella, %14.5'inin şarbon, %11.3'ünün sarılık ve %8.1'inin veba aşısı ve Aksaray'daki işletmelerin ise %90.1'inin şap, %21.1'inin sarılık, %12'sinin brusella ve %7.7'sinin veba aşısını yaptırdıklarını bildirmişlerdir.

İşletmelerin tamamına yakını veteriner hizmeti almaktadır. İşletmelerin %61.5'i veteriner hizmetini hastalık görülünce ve %38.5'i düzenli olarak almaktadır (Çizelge 4). Mevki bazında ise, Merkezdeki işletmelerin %82.4'ü veteriner hizmetini hastalık görülünce alırken, düzenli olarak alan işletmeler en çok %45.4 oranıyla Bulanık'ta bulunmaktadır. İşletmecilerin Malazgirt, Bulanık ve Hasköy ilçelerinde veteriner hizmetini benzer oranlarda düzenli olarak aldıkları belirlenmiştir.

Çizelge 2. İşletmelerde yapılan koruyucu aşılama ve yaptırmama nedeninin mevkiye göre dağılımı

Mevki		Koruyucu aşılama		Toplam	Yaptırmama nedeni			Toplam
		Evet	Hayır		Faydası yok	Hastalık çıkmadı	Pahalı olması	
Merkez	Adet	49	5	54	0	5	0	5
	%	90.7	9.3	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0
Malazgirt	Adet	74	8	82	2	5	1	8
	%	90.2	9.8	100.0	25.0	62.5	12.5	100.0
Bulanık	Adet	101	8	109	2	5	1	8
	%	92.7	7.3	100.0	25.0	62.5	12.5	100.0
Hasköy	Adet	20	1	21	0	1	0	1
	%	95.2	4.8	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0
Korkut	Adet	23	1	24	1	0	0	1
	%	95.8	4.2	100.0	100.0	0.0	0.0	100.0
Varto	Adet	53	3	56	0	3	0	3
	%	94.6	5.4	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0
Toplam	Adet	320	26	346	5	19	2	26
	%	92.5	7.5	100.0	19.2	73.1	7.7	100.0

Çizelge 3. İşletmelerde yapılan aşı çeşitlerinin mevkiye göre dağılımı

Mevki		Aşı çeşitleri**							Toplam
		Şap	Şap+ şarbon	Şap+ brusella	Şap+ pnemoni+ brusella	Şap+ şarbon+ brusella	Şap+ thleriosis /brusella	Şap+şarbon+ thleriosis+brusella	
Merkez	Adet	21	5	15	0	8	2	2	53
	%	39.6	9.4	28.3	0.0	15.1	3.8	3.8	100.0
Malazgirt	Adet	9	0	51	0	9	0	13	82
	%	11.0	0.0	62.2	0.0	11.0	0.0	15.9	100.0
Bulanık	Adet	13	3	54	4	11	7	7	99
	%	13.1	3.0	54.5	4.0	11.1	7.1	7.1	100.0
Hasköy	Adet	1	2	3	1	10	1	2	20
	%	5.0	10.0	15.0	5.0	50.0	5.0	10.0	100.0
Korkut	Adet	4	3	4	1	7	2	2	23
	%	17.4	13.0	17.4	4.3	30.4	8.7	8.7	100.0
Varto	Adet	6	1	11	9	9	18	1	55
	%	10.9	1.8	20.0	16.4	16.4	32.7	1.8	100.0
Toplam	Adet	54	14	138	15	54	30	27	332
	%	16.3	4.2	41.6	4.5	16.3	9.0	8.1	100.0

**p<0.01

Muş ilinde daha önce yapılan çalışmada veteriner hizmeti almayı, hastalık görülünce %57.7, arada sırada alanları %25.2, düzenli alanları %8.1 ve hiç almayanların oranını ise %8.9 ve sağlık hizmetini en çok serbest veteriner hekimden alanların oranını %77.4 olarak bildirilmiştir (Şeker ve ark., 2012). Koçyiğit ve ark. (2016), Hıms İlçesi'nde sığırcılık yapan işletmelerin %80'inin bazen, %10'unun hastalık görülünce, %4'ünün düzenli olarak veteriner hekim hizmetlerinden yararlandığını ve %6'sının ise veteriner hekim hizmetinden hiç yararlanmadığını bildirmişlerdir. Benzer diğer çalışmalarda işletmelerin veteriner hekim hizmeti

alma konusunda Tugay ve Bakır (2008) Giresun yöresindeki işletmelerin %90.9'unun veteriner hekimlik hizmeti almadığını, %6.2'sinin sadece hastalık görüldüğünde sağlık hizmeti aldıklarını ve bu hizmet alımının ise %36.7'sini devlet ve %55.3'ünü özel veteriner hekimlerin oluşturduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda hastalık görülünce veteriner hekim hizmeti alan işletmecilerin oranları Konya'da %79 (Akkuş, 2009), Mardin'de %70 (Öztürk, 2009) ve Erzincan ili Çayırılı ilçesinde %73.3 (Özyürek ve ark., 2014) olarak belirlenmiştir. Özyürek ve ark. (2014) Çayırılı ilçesinde düzenli olarak veteriner hizmeti alan işletmelerin oranını

%6.6 olarak bildirmişlerdir. Diğer yandan düzenli veteriner hekim hizmeti alan işletmelerin oranları Ege bölgesinde %6.6, Kars'ta %70.2, Burdur'da %4.1 ve Ödemiş'te %17.4 düzeyindedir (Tümer ve Ağmaz, 1989; Elmaz ve ark., 2010; Tilki ve ark., 2013; Yaylak ve ark., 2016). Buna karşın Giresun'da yetiştiricilerin sadece %1.3'ü düzenli olarak veteriner hekim hizmeti alırken, %90.9'u hiçbir veterinerlik hizmeti almadıklarını

bildirmişlerdir (Tugay ve Bakır, 2009). İşletmeler veteriner hizmetini en çok (%81.4) hem kamu hem de özelden almaktadır. Veteriner hizmeti alan işletmelerin %95.3'ünün veteriner hizmetinden memnun oldukları belirlenmiştir (Çizelge 5). Mevki ile veteriner hekim hizmeti alma ve sıklığı arasındaki ilişki önemli bulunmuştur.

Çizelge 4. İşletmelerde veteriner hekim hizmeti alma ve sıklığının mevkiye göre dağılımı

Mevki		Hizmet alma*		Toplam	Hizmet alma sıklığı*		Toplam
		Evet	Hayır		Hastalık görünce	Düzenli olarak	
Merkez	Adet	51	3	54	42	9	51
	%	94.4	5.6	100.0	82.4	17.6	100.0
Malazgirt	Adet	81	1	82	46	35	81
	%	98.8	1.2	100.0	56.8	43.2	100.0
Bulanık	Adet	108	0	108	59	49	108
	%	100.0	0.0	100.0	54.6	45.4	100.0
Hasköy	Adet	21	0	21	12	9	21
	%	100.0	0.0	100.0	57.1	42.9	100.0
Korkut	Adet	24	0	24	16	8	24
	%	100.0	0.0	100.0	66.7	33.3	100.0
Varto	Adet	55	0	55	34	21	55
	%	100.0	0.0	100.0	61.8	38.2	100.0
Toplam	Adet	340	4	344	209	131	340
	%	98.8	1.2	100.0	61.5	38.5	100.0

*p<0.05

Çoban ve ark. (2013) Erzurum ilinde yetiştiricilerin veteriner sağlık hizmetini %67 oranında İl Tarım ve Orman Müdürlüklerinden, %27 oranında serbest veteriner hekimlerden ve %6 oranında da belediye veteriner hekimlerinden aldıklarını belirtmişlerdir. Aynı çalışmada il genelinde yürütülen diğer bir çalışmada, il genelinde hayvan yetiştiricilerinin %9'u özel veteriner hekimlerden, %28.2'si resmi olarak çalışan veteriner hekimlerden ve %56.9'u ise hem özel ve hem de resmi veteriner hekimlerden hizmet aldıkları bildirilmiştir. Kaygısız ve ark. (2008) Kahramanmaraş bölgesinde veterinerlik hizmetini işletmecilerin %29'unun devletten ve %71'inin ise özel sektörden aldıklarını bildirmişlerdir. Diğer ülkelerde yapılan çalışmalarda ise Duguma ve ark. (2012) Etiyopya'nın Jimma şehrinde sığır yetiştiricilerinin %13'ünün veteriner sağlık hizmeti aldıklarını ve bu hizmeti işletmelerin

%13'ünün Tarım Bakanlığı'ndan, %37'sinin yarı zamanlı olarak özel veteriner hekimlerden, %25.9'u hem fakültelerden hem de özel veterinerlerden ve %24.1'inin ise sadece Veteriner Fakültelerinden aldıkları tespit edilmiştir.

İşletmelerde yetiştirilen ineklerde mastitis görülme oranı %64.7 iken, en çok mastitis görülen işletmeler %91.3 oranıyla kültür ırkının yoğun yetiştirildiği Korkut ilçesinde tespit edilmiştir (Çizelge 6). En az mastitis görülen işletmeler %44.4 oranıyla Varto ilçesinde belirlenmiştir. İşletmelerin mastitisi anlama yöntemleri frekans değerlerine göre kızarıklık (%46.4), ateş (%22.6) ve iltihap akması (%75.4) şeklindedir. Merkez ve Malazgirt'teki işletmelerde en çok mastitis anlama yöntemi %67.6 ve %60.6 oranlarıyla iltihap akması ve Hasköy'deki işletmelerde ise %56.3 oranıyla kızarıklık şeklindedir. İşletmelerde mevki

bazında en fazla mastitisi anlama şekli Korkut ilçesinde ateş+iltihap (%41.7) ve Varto ilçesinde kızarıklık+iltihap (%36.4) şeklinde bulunmuştur. Mevki ile mastitisi anlama şekli arasındaki ilişki önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Sığırcılık işletmelerinde en yaygın görülen ve en fazla ekonomik kayba yol açan hastalıklardan birisi olan mastitisten korunmak, bakım-besleme şartlarının iyileştirilmesi ve hijyen kurallarına

uyulmasıyla mümkündür (Belge ve ark., 2007). İşletmelerde mastitisi önlemek için, ineklerin kuruya alınması ve kuruya alınmadan 15 gün önce mastitis açısından kontrol edilmesi ve hasta olan memelerin tedavi edilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, mastitis olma riski azaltmak ve daha kaliteli süt elde edilebilmek için ineklerin temizliğine dikkat edilmelidir (Reneau ve ark., 2005; Oğan ve ark., 2011).

Çizelge 5. İşletmelerde veteriner hekim hizmeti alım yeri ve memnuniyetin mevkiye göre dağılımı

Mevki	Hizmet alım yeri**				Toplam	Memnuniyet*		Toplam
	Kamu	Özel	İkisi de			Evet	Hayır	
Merkez	Adet	5	17	28	50	47	6	53
	%	10.0	34.0	56.0	100.0	88.7	11.3	100.0
Malazgirt	Adet	3	1	77	81	80	1	81
	%	3.7	1.2	95.1	100.0	98.8	1.2	100.0
Bulanık	Adet	13	4	91	108	102	4	106
	%	12.0	3.7	84.3	100.0	96.2	3.8	100.0
Hasköy	Adet	9	1	11	21	18	3	21
	%	42.9	4.8	52.4	100.0	85.7	14.3	100.0
Korkut	Adet	0	8	16	24	22	2	24
	%	0.0	33.3	66.7	100.0	91.7	8.3	100.0
Varto	Adet	1	1	53	55	53	0	53
	%	1.8	1.8	96.4	100.0	100.0	0.0	100.0
Toplam	Adet	31	32	276	339	322	16	338
	%	9.1	9.4	81.4	100.0	95.3	4.7	100.0

* $p<0.05$,** $p<0.01$

İşletmelerde mastitis görülme oranını Muş ilinde yapılan önceki çalışmada Şeker ve ark. (2012) %13.7, Uçak (1992) Samsun'da %72.6, Şahin (1994) Ankara iline bağlı Ayaş ilçesinde %58.25, Oluğ (1996) Burdur ilinde %38.5, İldız (1999) Tokat ili merkez ilçede %33.3, Tatar (2007) Ankara ve Aksaray %44.4 ve %39.8, Duguma ve ark. (2012) Etiyopya'daki sığırcılık işletmelerinde %35.2 ve Özyürek ve ark. (2014) Erzincan'da %8.5 olarak bildirmektedir. Bu çalışmada bulunan değer, Muş ilinde yapılan önceki çalışmada bulunan değerden ve kimi diğer araştırmalardan çok yüksek, sadece Samsun'da yapılan çalışmadan düşük bulunmuştur.

İşletmelerde buzağılara septisemi aşısı yaptırma oranı %46.6 olarak bulunmuştur (Çizelge 7). En fazla septisemi aşısı yaptıran işletmeler %69.6 oranıyla kültür ırkının yoğun olduğu Korkut ve yaptırmayan işletmeler ise

%61.1 oranıyla yerli ırkın yoğun olduğu Bulanık ilçesinde bulunmuştur. İşletmelerde buzağılarda ishal sorunu %66.6 oranında görülmektedir. En fazla (%84.1) ishal sorunu yaşayan işletmeler en az septisemi aşısı yaptıran Hasköy'de bulunmuştur. Buzağı septisemi aşısı yaptırma ile buzağı ishal sorunu arasında zıt ilişki bulunmuştur. Buna göre, aşı yaptırmama oranı azaldıkça buzağı ishal oranı artmaktadır. Genel olarak işletmelerin aşı yaptırmama oranı %46.6 iken, buzağı ishal olma oranı %66.6 olarak bulunmuştur. Mevki ile buzağı septisemi aşısı yaptırmama ve buzağı ishal sorunu arasındaki ilişki önemli bulunmuştur ($P<0.05$, $P<0.01$). Benzer çalışmalarda gebe ineklere septisemi aşısı yapan işletmelerin oranını Tatar (2007) Ankara ve Aksaray'da sırasıyla %5.6 ve %5.8, Ünal ve ark. (2013) Niğde ilinde %50.5 ve Koçyiğit ve ark. (2016) Hınıs ilçesinde %36 olarak

bildirmişlerdir. Koçyiğit ve ark. (2016) aynı bölgede septisemi aşısı yaptırmayanların oranını %64 olarak belirtmişlerdir. Ayrıca, Yaylak ve ark. (2016) işletmelerde buzağı ishali görülme oranının %15.7 olduğunu bildirmektedirler. Diğer ülkelerdeki süt sığırcılığı işletmelerinde buzağılarda görülen en yaygın sağlık problemini

Heinrichs ve ark. (1987) %39.2 oranıyla ishal olduğunu bildirmişlerdir. Duguma ve ark. (2012) ise Etiyopya'nın Jimma şehrinde buzağı ve gebe ineklere septisemi için aşılamanın düzenli olarak yapılmadığını, ancak hastalık ortaya çıktığında tedavi ettirdiklerini bildirmişlerdir.

Çizelge 6. İşletmelerde mastitis görülmesi ve mastitisi anlama şeklinin mevkiye göre dağılımı

Mevki		Mastitis			Mastitisi anlama şekli**						
		Evet	Hayır	Toplam	Kızarıklık	Ateş	İltihap akması	Kızarıklık+iltihap	Ateş+iltihap	Kızarıklık+ateş/iltihap	Toplam
Merkez	Adet	30	23	53	6	2	23	3	0	0	34
	%	56.6	43.4	100.0	17.6	5.9	67.6	8.8	0.0	0.0	100.0
Malazgirt	Adet	50	31	81	1	3	43	2	2	20	71
	%	61.7	38.3	100.0	1.4	4.2	60.6	2.8	2.8	28.2	100.0
Bulanık	Adet	79	26	105	24	3	33	21	0	12	93
	%	75.2	24.8	100.0	25.8	3.2	35.5	22.6	0.0	12.9	100.0
Hasköy	Adet	14	7	21	9	1	4	1	1	0	16
	%	66.7	33.3	100.0	56.3	6.3	25.0	6.3	6.3	0.0	100.0
Korkut	Adet	21	2	23	2	2	3	7	10	0	24
	%	91.3	8.7	100.0	9.1	9.1	13.6	29.2	41.7	0.0	100.0
Varto	Adet	24	30	54	7	5	8	8	1	0	33
	%	44.4	55.6	100.0	24.1	17.2	27.6	36.4	3.0	0.0	100.0
Toplam	Adet	218	119	337	49	16	114	46	14	32	271
	%	64.7	35.3	100.0	18.1	5.9	42.1	17.0	5.2	11.8	100.0

**p<0.01

Çizelge 7. İşletmelerde septisemi aşısı yapma ve buzağı ishal sorununun mevkiye göre dağılımı

Mevki		Septisemi aşısı yapma*			Toplam	Buzağı ishal sorunu**		Toplam
		Evet	Hayır	Evet		Hayır		
Merkez	Adet	22	31	53	29	23	52	
	%	41.5	58.5	100.0	55.8	44.2	100.0	
Malazgirt	Adet	38	44	82	54	27	81	
	%	46.3	53.7	100.0	66.7	33.3	100.0	
Bulanık	Adet	42	66	108	90	17	107	
	%	38.9	61.1	100.0	84.1	15.9	100.0	
Hasköy	Adet	9	12	21	13	3	16	
	%	42.9	57.1	100.0	81.3	18.8	100.0	
Korkut	Adet	16	7	23	9	13	22	
	%	69.6	30.4	100.0	40.9	59.1	100.0	
Varto	Adet	32	22	54	26	28	54	
	%	59.3	40.7	100.0	48.1	51.9	100.0	
Toplam	Adet	159	182	341	221	111	332	
	%	46.6	53.4	100.0	66.6	33.4	100.0	

*p<0.05,**p<0.01

SONUÇ

Bu çalışma ile Muş yöresinde süt sığırcılığı işletmelerinde yetiştirilen sığırların sağlık yönetimine yönelik hastalık ve aşı gibi uygulamalar ile veteriner sağlık hizmetlerinin alınması, alım yeri ve şekliyle memnuniyetine yönelik uygulamalar incelenmiştir. Buna göre, işletmelerde ayak tırnak, şap ve brusella gibi hastalıklar tespit edilmiş, bunlar içinde şapın en yaygın hastalık olduğu belirlenmiştir. İşletmelerin tamamına yakınında koruyucu aşılama yapıldığı ve en fazla yapılan aşı çeşidinin şap olduğu belirlenmiştir. Buna göre, şap aşısının tüm işletmelerde yapılmasına rağmen, en yaygın hastalığın şap olması dikkat çekici bulunmuştur. Bu sorunu çözmek ve hayvanlarda verim kaybını önlemek için işletmelerde hijyene dikkat edilmesi ve barınak şartlarının iyileştirilmesi önerilmektedir. Mevki bazında hastalıkların görülme oranları önemli düzeyde farklılıklar göstermiştir. Bu duruma, işletmelerde yetiştirilen ırk, bakım besleme, barınak şartları ve veteriner hizmeti alımının önemli bir etken olduğu belirlenmiştir. İşletmelerin tamamına yakını veteriner hizmeti almakla birlikte, işletmelerin büyük kısmı veteriner hizmetini hastalık görülünce alırken, düzenli olarak alanların oranı sadece %38.5 olarak bulunmuştur. İşletmecilikte önemli olan koruyucu hekimlik olup, düzenli veteriner hekimlik hizmeti alarak hayvanların sağlığını korumak olduğu bilinmektedir. İşletmelerde önemli oranda verim kaybına sebep olan mastitisin görülme oranı %64.7 olup, ineklerin mastitise yakalanmaması için koruyucu hekimlik uygulamalarının yapılması sağlanmalıdır. İşletmelerin sürdürülebilirliğinin teminatı olan buzağuların sağlıklı olarak büyütülmesi için bakım beslemenin yanında septisemi aşısının aksatılmaması ve ishalin önlenmesi gerekmektedir.

Sonuç olarak, işletmelerde şap başta olmak üzere diğer hastalıklar aşılama yapılmasına rağmen görülmektedir. Bu durum, işletmelerde hastalıkların çıkmasına sebep olacak bakım

besleme ve barınak şartlarının iyileştirilmesi gerektiğini düşündürmektedir. İşletmecilerin sürü sağlığı başta olmak üzere, sağlık koruma önlemlerine dikkat etmesi, yetiştirme, besleme, barındırma konularında bilgilendirilmesi, gerektiğinde teknik destek alması ve düzenli kayıt tutması gibi uygulamalar karlı bir üretim yapılmasını sağlayacaktır. İşletmelerin veterinerlik hizmetlerini düzenli olarak almaları, sağlık koruma ve hasta hayvanların tedavileri bakımından önemlidir. Ayrıca, işletmelerin veteriner hizmetini hastalık görülünce değil, düzenli almalarını sağlayacak bilincin oluşturulması ve önleyici hekimliğin yaygınlaştırılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmanın yapılmasında emeği geçen tüm Muş İl Tarım ve Orman Müdürlüğü personeline teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akkuş Z, 2009. Konya İlinde süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Anonim 2018. Hayvancılık İstatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/hayvancilikapp/hayvancilik.zul>(Erişim tarihi: 09.03.2018).
- Bakan Ö, Aydın R, 2016. Ağrı İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Sosyo-Ekonomik Özellikleri. Journal of the Faculty of Agriculture, 47(2):113-122.
- Bakır G, 2002. Van İlindeki Özel Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Tercih Edilen Kültür İrkları. YYÜ. Tarım Bilimleri Dergisi, 12(2):11-20.
- Belge A, Çetin H, Paşa S. 2007. Süt sığırcılığında karşılaşılan sağlık sorunları ve çözüm önerileri. Türkiye Süt Sığırcılığı Kurultayı, 25-26 Ekim 2007, 195-208.
- Biricik H, 2003. Şanlıurfa ve yöresinde sığır ayak hastalıklarının prevalansı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 14(1), 14-18.

- Cochran WG, 1977. Sampling Techniques. 3rd edition, 50-68, John Wiley & Sons, NY, USA.
- Çoban O, Laçın E, Sabuncuoğlu N, Genc M, 2013. Production and Health Parameters in Cattle Herds: A Survey from Eastern Turkey. The Journal of Animal & Plant Sciences, 23(6): 1572-1577.
- Duguma B, Kechero Y, Janssens GPJ, 2012. Survey of Major Diseases Affecting Dairy Cattle in Jimma Town, Oromia, Ethiopia. Global Veterinaria, 8 (1): 62-66.
- Düzgüneş O, Kesici T, Gürbüz F, 1983. İstatistik Metodları I. A.Ü. Ziraat F. Yay. 229.
- Elmaz Ö, Saatçı M, Özçelik M, Sipahi C, 2010. Burdur İli Süt Sığırcılığı ve Özellikleri, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Burdur.
- Heinrichs AJ, Kiernan NE, Graves RE, Hutchinson LJ, 1987. Survey of Calf and Heifer Management Practices in Pennsylvania Dairy Herds. Journal of Dairy Science, 70(4):896-904.
- Heringstad B, Chang YM, Gianola D, 2005. Genetic association between susceptibility to clinical mastitis and protein yield in Norwegian dairy cattle. J Dairy Sci, 88:1509-14.
- Hinrichs D, Stamer E, Junge W, 2005. Genetic analyses of mastitis data using animal threshold models and genetic correlation with production traits. J Dairy Sci, 88:2260-8.
- Ildız F, 1999. Tokat ili merkez ilçesinde ithal sığır yetiştiren işletmelerin yapısı. A.Ü. Fen Bil. Enstitüsü, Yüksek lisans tezi (Basılmış).
- Karaer Z, Nalbantoğlu S, 2005. Geviş getirenlerin parazit hastalıklarında tedavi. Editörler: Burgu A, Karaer Z. Veteriner Hekimliğinde Parazit Hastalıklarında Tedavi. Türkiye Par. Der. Yay, 19, 5-7.
- Karakaş Oğuz F, Oğuz MN, Sipahi C, Çiçek M, 2012. Süt üretiminde maliyet, durum tespiti ve eğitim faaliyetleri. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı TR61/11/DFD/04 nolu Proje Raporu, Burdur.
- Kaygısız A, Tümer R, Orhan H, Vanlı Y, 2008. Kahramanmaraş Bölgesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri: I. Yetiştirme Uygulamaları. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 3(2): 23-31.
- Koçyiğit R, Diler A, Yanar M, Güler O, Aydın R, Avcı M, 2016. Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Hayvan Sağlığı, Veteriner Sağlık Hizmetleri ve Yetiştirici Memnuniyeti: Erzurum İli Hınıs İlçesi Örneği. Turkish Journal of Agricultural and Natural Science, 3(1): 24-32.
- Negussie E, Strande'n I, Mantysaari EA, 2008. Genetic association of clinical mastitis with test-day somatic cell score and milk yield during first lactation of Finnish Ayrshire cows. J Dairy Sci, 91:1189-97.
- Nizam S, 2006. Aydın İlinde pazara yönelik süt sığırcılığı işletmelerinin verimliliklerinin belirlenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Oğan M, Türkmen İİ, Seyrek İntaş K, Şentürk S, Orman A, 2011. Temel sürü sağlığı. Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 2333. Açıköğretim Fakültesi Yayınları No: 1330.
- Oluğ HH, 1996. Burdur süt sığırcılığının sorunları ve çözüm önerileri. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Öztürk N, 2009. Mardin İlindeki Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Özyürek S, Koçyiğit R, Tüzemen N, 2014. Erzurum İlinde Süt Sığırcılığı Yapan İşletmelerin Yapısal Özellikleri: Çayırılı İlçesi Örneği. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 11(2): 19-26.
- Reneau JK, Seykora AJ, Heins BJ, Endres MI, Farnworth RJ, Bey RF, 2005. Association between hygiene encores and somatic cell scores in dairy cattle. Journal of American Veterinary Medical Association 227: 1297-1301.
- Şahin O, 1994. Ayaş İlçesine bağlı köylerindeki süt sığırcılığının yapısı. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi (Basılmış).
- Şeker İ, Tasalı H, Güler H, 2012. Muş İlinde Sığır Yetiştiriciliği Yapılan İşletmelerin Yapısal Özellikleri. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 26 (1): 09-16.

- Tatar AM, 2007. Ankara ve Aksaray Damızlık Sığır Yetiştiricileri İl Birliklerine Üye Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısı ve Sorunları. A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Tilki M, Sarı M, Aydın E, Işık S, Aksoy AR, 2013. Kars İli Sığır İşletmelerinde Barınakların Mevcut Durumu ve Yetiştirici Talepleri: I. Mevcut Durum. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 19(1):109-116.
- Tugay A, Bakır G, 2009. Giresun yöresindeki süt sığırcılığı işletmelerinin yapısal özellikleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40(1):37-47.
- Tümer S, Ağmaz A, 1989. Ege Bölgesi süt ve besi sığırcılığı işletmelerinin çeşitli verim özellikleri üzerine bir araştırma. Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Menemen- İzmir.
- Uçak A, 1992. Samsun ilinde ithal ineklerle çalışan işletmelerin durumu ve sorunları. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi (Basılmış).
- Ünalın A, Serbest U, Çınar M, Ceyhan A, Akyol E, Şekeroğlu A, Erdem T, Yılmaz S, 2013. Niğde İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Mevcut Durumu, Başlıca Sorunları ve Çözüm Önerileri. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 1(2): 67-72.
- Yamane T, 2006. Temel Örneklem Yöntemleri. Çevirenler: Alptekin Esin, Celal Aydın, M. Akif Bakır, Esen Gürbüzsel.121-179, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Yaylak E, 2005. Sığırlarda ayak sorunlarının nedenleri ve önlenmesi. Ege Üniv. Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi Yayın Bülteni No: 47, s.1-10.
- Yaylak E, Konca Y, Koyubenbe N, 2016. İzmir İli Ödemiş İlçesindeki damızlık sığır yetiştiricileri birliği üyesi işletmelerde sağlık koruma uygulamaları ve sağlık sorunları üzerine bir araştırma. Hayvansal Üretim, 57(1):28-40.
- Yüksel AN, Soysal Mİ, Kocaman İ, Soysal Sİ, 2004. Süt sığırcılığı temel kitabı (süt sığırcılığı ahırlarının planlanması/süt sığırcılığı yetiştiriciliği). Hasad Yayıncılık Ltd. Şti., İstanbul.