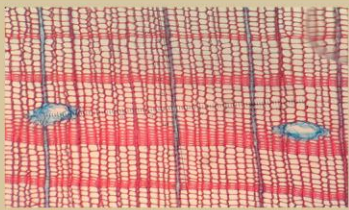
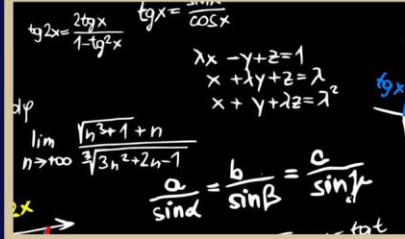




BARTIN ÜNİVERSİTESİ  
ULUSLARARASI FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

# JONAS



Bartın University International Journal of Natural  
and Applied Sciences

# Bartın Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Dergisi

*Bartın University International Journal of Natural And Applied Sciences (JONAS)*

## **Publisher and Editor's Office**

Bartın University  
Institute of Science  
1<sup>st</sup> Floor, Agdaci District, Agdaci Campus  
74100 Bartın-Turkey  
Tel: +90(378) 223 5422, Fax: +90(378) 2235424  
E-mail: jonas@bartin.edu.tr

## **Editor-in-Chief**

Hatice Selma ÇELİKAY, *Prof.*

## **Co-editor and Technical Editor**

Şahin PALTA, *Assoc. Prof.*  
Pınar BOLLUKCU, *Assist. Prof.*

## **Editorial Board**

Afer ALİFOV  
Baku Engineering University, Azerbaijan.

Ahmet Alper BABALIK  
Applied Sciences University of Isparta, Turkey.

Ahmet KARADAĞ  
Yozgat University, Turkey.

Ahmet TUTUŞ  
Kahramanmaraş University, Turkey.

Aysel USLU  
Ankara University, Turkey.

Azize Toper KAYGIN  
Bartın University, Turkey.

Azmihan AZİMOV  
Azerbaijan University of Architecture and Construction,  
Azerbaijan.

Barbaros YAMAN  
Bartın University, Turkey.

Bülent KAYGIN  
Bartın University, Turkey.

Cemil ALKAN  
Gaziosmanpaşa University, Turkey.

Ercan TUNÇ  
Gaziosmanpaşa University, Turkey.

Gonzalo Martinez BARRERA  
Autonomous University of the State of Mexico, Mexico

Hamit AYBERK  
İstanbul University, Turkey.

Harun PARLAR  
Technical University of Munich, Germany.

İclal DİNÇER  
Yıldız Technical University, Turkey.

İlham PİRMAMEDOV  
Azerbaijan Technical University, Azerbaijan.

İsa HALİLOV  
Azerbaijan Technical University, Azerbaijan.

İsmet Dasedemir  
Bartın University, Turkey.

Joan Jose del Coz DIAZ  
University of Oviedo, Spain.

Lokman ÖZTÜRK  
Gaziosmanpaşa University, Turkey.

Mahfuz ELMATAŞ  
University of Health Sciences, Turkey.

Mehmet SABAZ  
Bartın University, Turkey.

Mustafa Sabri GÖK  
Bartın University, Turkey.

Nilgöl KARADENİZ  
Ankara University, Turkey.

Oğuzhan SARIKAYA  
Applied Sciences University of Isparta, Turkey.

Orhan UZUN  
Bartın University, Turkey.

Osman GENCEL  
Bartın University, Turkey.

Ömer KARA  
Karadeniz Technical University, Turkey.

Sabir ORUCOV  
Baku Engineering University, Azerbaijan.

Sebahat AÇIKSÖZ  
Bartın University, Turkey.

Selma ÇELİKİYAY  
Bartın University, Turkey.

Selman KARAYILMAZLAR  
Bartın University, Turkey.

Witold BROSTOW  
University of North Texas, U.S.A.

JONAS is a peer reviewed journal which is published twice in a year (July and December) and only published as online. Original researches and invited review papers in English and Turkish are accepted to publication in the JONAS. The manuscripts submitted to the JONAS are double-blind peer reviewed, and the review process is completed in 30 days. According to the reviewers' comments, the submitted manuscripts are accepted or rejected. Manuscripts must be submitted with the understanding that they have not been published elsewhere and are not currently under consideration by another journal. JONAS is an open access journal, and provides immediate open access to its content on the principle that making research freely available to the public supports a greater global exchange of knowledge. Publishing in JONAS is free of charge.

Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences should be abbreviated as JONAS.

JONAS is open access, and the JONAS provides immediate open access to its content on the principle that making research freely available to the public supports a greater global exchange of knowledge. All articles in this journal are available free of charge from <http://dergipark.gov.tr/jonas>.

Both the University of Bartın and Institute of Science do not accept responsibility for the statements made or for the opinions expressed in the Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences (JONAS). The university makes no representation or warranty of any kind, concerning the accuracy, completeness, suitability or utility of any information, apparatus, product or processes discussed in this publication; therefore it assumes no liability. Except for fair copying, no part of this publication may be produced, stored in a retrieval system in any form or by any means electronic, mechanical, etc. or otherwise without the prior written permission of the JONAS and without reference.

Bartın Üniversitesi ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Dergisi (JONAS) yayınlarında varılan sonuçlar veya fikirlerin sorumluluğunu taşımamaktadır. Üniversitenin, bu yayında ileri sürülen bilgi, alet, ürün ya da işlevlerin doğruluğu, bütünlüğü, uygunluğu ve kullanılabilirliği konusunda bir yüklenimi ve iddiası bulunmamaktadır. Bu sebeple herhangi bir nedenle sorumlu tutulamaz. Bu yayının herhangi bir kısmı, JONAS'ın yazılı izni olmadıkça kaynak gösterilmeden yayınlanamaz, bilgi saklama sistemine alınamaz veya elektronik, mekanik vb. sistemlerle çoğaltılamaz.

## Contents

### Articles

### Pages

- A Research on The Effects of Glass Cover Properties on Electrical and Thermal Efficiency in Pv/T System..... 52-65  
*Pv/T Sisteminde Cam Kapak Özelliklerinin Elektriksel ve Termal Verime Etkilerinin Araştırılması*  
**Emre AKISKALIOĞLU, Mustafa ATMACA**
- Interaction of Between Fruit Production and Growth Characteristics in Hawthorn (*Crataegus Monogyna*)..... 66-72  
*Kırmızı Alıçta (*Crataegus Monogyna*) Meyve Verimi ile Bazı Büyüme Özellikleri Etkileşimi*  
**Tuğçe BALOĞLU, Nebi BİLİR**
- Investigation on The Antiproliferative Activity of Chloro[1-(2-Methyl-2-Propenyl)-3-(2-Chlorobenzyl) Benzimidazole-2-Ylidene Ag(I) Compound On Sh-Sy5y Neuroblastoma Cells..... 73-83  
*Kloro[1-i2-Metil-2-Propenil]-3-(2-Klorobenzil) Benzimidazol-2-İliden] Ag(I) Bileşiğinin Sh-Sy5y Nöroblastom Hücrelerindeki Antiproliferatif Aktivitesinin Araştırılması*  
**Batuhan YILDIZ, Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI, Neslihan ŞAHİN**
- A Play And Win Game Approach For Determination Of Strategies Used In Game Theory..... 84-93  
**İrem SOYAKÇA, Volkan AKSOY**
- Investigation of The Agricultural Use of Some Biopolymers Used in The Textile Field ..... 94-102  
*Tekstilde Kullanılan Bazı Biyopolimerlerin Tarım Alanında Uygulanabilirliğinin İncelenmesi*  
**Kadri AKÇALI, Meliha OKTAV BULUT**
- A Contribution to The Knowledge of The Empusidae, Tarachodidae and Mantidae (Dictyoptera: Mantodea) Fauna of Aspat (Strobilos), Bodrum, Mugla, Western Turkey..... 103-107  
**Nilay GÜLPERÇİN, Abbas MOL, Serdar TEZCAN**
- Composite Hydroxyl Ethyl Cellulose Membrane for Hydrogen Purification..... 108-115  
**Tuba ÜNÜGÜL, Filiz UĞUR NİGİZ**
- Hospital Gardens As Urban Green Areas: The Case Of Tekirdag (Turkey)..... 116-121  
**Burçin EKİCİ**

# PV/T SİSTEMİNDE CAM KAPAK ÖZELLİKLERİNİN ELEKTRİKSEL VE TERMAL VERİME ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Emre Akıskalıoğlu<sup>1</sup>, Mustafa Atmaca\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Beykent Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34398, İSTANBUL

<sup>2</sup> Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34730, İSTANBUL

## Öz

Günümüzde enerji ihtiyacımız giderek artmaktadır ve enerji üretimi için birçok sistem geliştirilmiştir. Çevreyi korumak adına temiz ve yenilenebilir enerji giderek önem kazanmıştır. Bu sistemlerden en çok kullanılanı güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmemizi sağlayan fotovoltaik (PV) sistemleridir. PV sistemleri zamanla gelişerek, elektrik üretiminin yanında sistemde oluşan termal enerjiyi bir ya da daha fazla akışkana aktararak aynı sistemden hem elektrik hem de termal kazanım elde etmeye yarayan, PV/T sistemleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada hava ve su bazlı bir PV/T sisteminde güneş ışığını karşılayan ilk parçası olan cam kapak özelliklerinin elektrik üretimini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Deney düzeniği Konya şehrinde kurulmuş ve benzer açık hava koşullarında karşılaştırmalar yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PV/T sistemleri, cam kapak özellikleri, elektrik üretimi, yenilenebilir enerji

## A RESEARCH ON THE EFFECTS OF GLASS COVER PROPERTIES ON ELECTRICAL AND THERMAL EFFICIENCY IN PV/T SYSTEM

### Extended Abstract

Our energy needs are increasing day by day and many systems have been developed for energy production. Clean and renewable energy has become increasingly important to protect the environment. The most used of these systems are photovoltaic (PV) systems that enable us to generate electrical energy from solar energy. PV systems have been developed over time, and besides electricity production, PV/T systems have been developed to transfer both the thermal energy generated in the system to one or more fluids and to obtain both electricity and thermal gain from the same system. In Turkey, we have a great potential of solar power. And our aim is using this clean energy and made it more efficient.

In this study, it has been researched how the glass cover properties, which are the first part of the PV/T system that meet the sunlight, affect electricity production and thermal gain. The experimental setup was established in Konya city in Turkey and comparisons were made under similar open air conditions. There were three types of glasses been examined. First glass has four mm of thickness and it is not coated. Second experiment glass was called low-e glass, it was also has four mm thickness and it has a low-e coating. Third glass was a air hollowed double glass which mean is two glasses combined with a twelve mm air hollow. These two glasses both have four mm thickness. We were expecting decrease in electrical gain but increase on thermal gain. The glasses were mounted and demounted on this order and several experiments were been made. For the study's results section, three days with the most similar weather conditions -in terms of wind, outdoor weather temperature- were selected and comparisons on electricity production and thermal gains made for each days. This system can be used in hotels, dormitories and such.

**Keywords:** PV/T systems, glass cover properties, electricity production, renewable energy

### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Mustafa Atmaca, Marmara University, Faculty of Technology, Mechanical Engineering Department  
34722, Istanbul-Turkey.

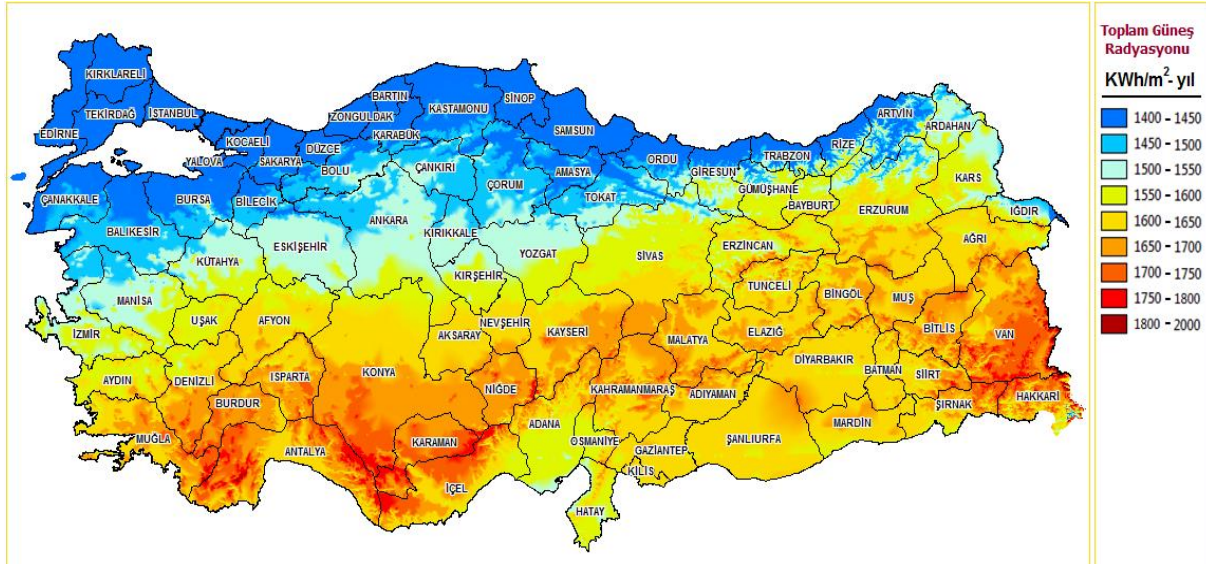
Geliş (Received) : 08.07.2020

Kabul (Accepted) : 02.10.2020

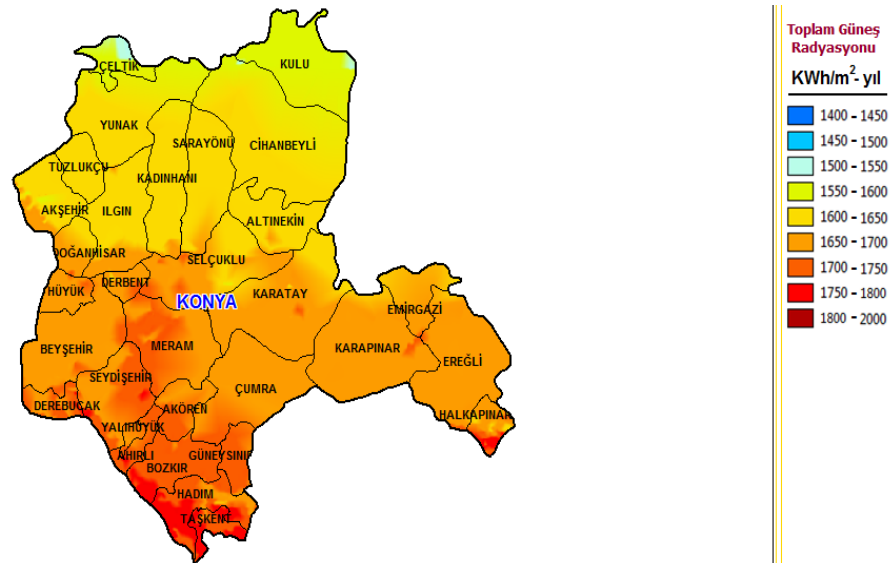
Basım (Published) : 31.12.2020

## 1. Giriş

Türkiye, jeopolitik konumu ve güneşlenme süresi bakımından güneş enerjisinden elektrik üretimine oldukça elverişli bir ülkedir. Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası (GEPA) en güncel verileri incelendiğinde, Türkiye ve özellikle deneyin yapıldığı Konya ili, toplam güneş ışınımının ve güneşlenme süresinin yüksek olması nedeni ile PV/T sisteminde verilerin toplanması ve karşılaştırılması için en uygun illerden biridir (URL-1 2019).



Şekil 1. Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası (GEPA) (URL-1 2019).



Şekil 2. Konya İli Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası (GEPA) (URL-1 2019).

Literatür araştırmasında, fotovoltaik paneller ve PV/T sistemler üzerinden çok fazla çalışma bulunmaktadır. Bu alandaki genel ilerleme Xondag (2008), Hasan ve Sumathy (2010), Chaar vd. (2011) ve Tiyagi vd. (2012) tarafından gerçekleştirilmiştir. Gürtürk vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, fotovoltaik modüllerde kullanılan camlarda sıcaklık değişimlerinin etkileri araştırılmıştır. Hutchins vd. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, low-e ve güneş kontrol camlarının açıdan bağımsız optik özelliklerini simülasyonlar ve ölçümler ile gözlemlenmiştir. Kabul ve Duran (2014), güneş enerjisinden elektrik üretimi sırasında panel sıcaklığının artması sonucu azalan verimi, paneli su ile soğutarak artırmayı hedeflemiştir. Bu hedef ile, fotovoltaik panelin arka yüzüne borular yerleştirip, yerleştirilen borular içerisinden su geçirerek paneli soğutmuşlardır. Paneldeki ısıyı

olarak sıcaklığı artan suyu ise, bir su deposu içerisinde dolaştırmışlardır ve depodaki suya aktarmışlardır. Böylece hem sistemin verimini artırmışlar hem de sıcak su temin etmeyi başarmışlardır. Deneyleri sonucunda ise elektrik üretiminde yaklaşık %35'lik güç ve %7'lik verim artışı elde etmişlerdir.

Bu çalışmada ise, 3 adet farklı cam türü seçilip bu camların PV/T sisteminde elektrik üretimi karşılaştırılmıştır. Seçilen camlardan birincisi, renksiz 4 mm düz camdır. İkinci cam, renksiz low-e kaplamalıdır ve 4 mm kalınlığındadır. Son cam ise 4+12+4 mm kalınlığında kesilmiş, sıradan çift camdır. Bu camların gün ışığı ve güneş enerjisi geçirgenlik değerleri aşağıdaki tabloda karşılaştırılmıştır. Sistemde bu üç camın seçilmesinin nedeni, elektrik aslında termal verimi artırmak amaçlanmıştır. Elektriksel verimin azalacağı tahmin edilmektedir ancak ne kadar bir azalma gerçekleşeceği araştırılacaktır.

Tablo 1. Cam değerleri karşılaştırılması (URL- 2019).

	Cam Kalınlığı (mm)	U Değeri (W/m <sup>2</sup> K)*	Gün Işığı Geçirgenliği (%)*	Güneş Enerjisi Geçirgenliği (%)*
Renksiz Düzcam	4	5,7	89	82
Low-e Kaplamalı	4	NPD**	88	60
Çift Cam	4+12+4	2,9	80	68

\* U Değeri (Isı Geçirgenlik Katsayısı): Camlarda ısı yalıtımının ölçütüdür. Daha düşük U değeri, daha iyi bir ısı yalıtımı, daha az ısınma masrafı ve daha çok kış rahatlığı demektir.

Isı geçirgenlik katsayısı olan U değeri EN 673 standardına uygun olarak WIS 3.01 programıyla hesaplanmıştır. U değeri hesabında kullanılan emissivite değerleri, laboratuvar ortamında EN 673 ve EN 12898 standartlarına uygun olarak ölçülmüştür. Bir malzemenin enerji yayma kabiliyetine yayım kabiliyeti (emisivite) denir. Koyu malzemelerde bu değer yüksektir. Bu değeri düşürmek cam yalıtım özelliğini artırmak anlamına gelmektedir. Gün Işığı Geçirgenlik: Cama gelen ışığın camdan geçen yüzdesidir.

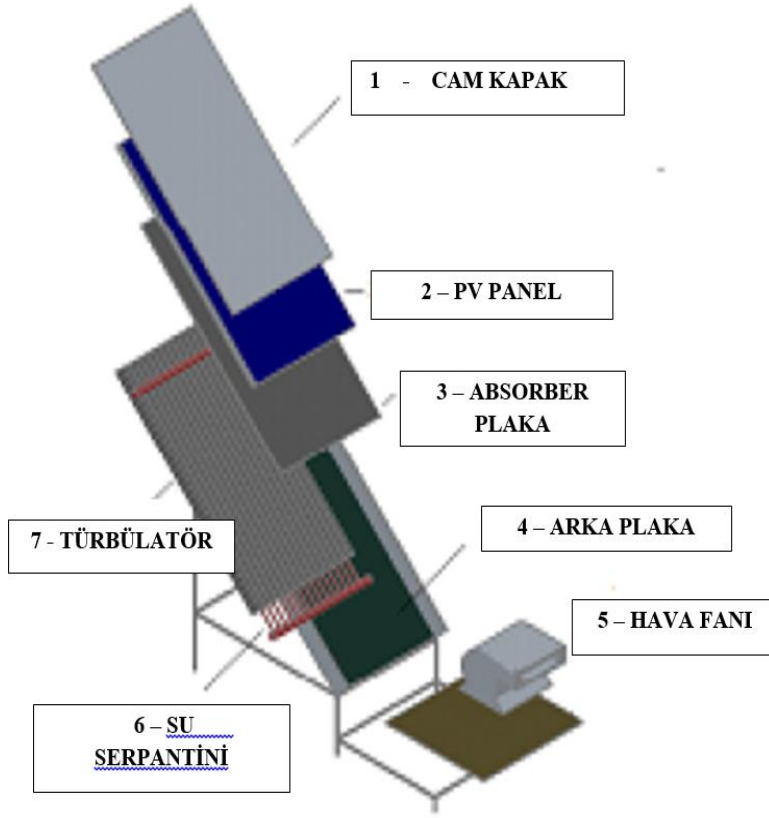
Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenlik: Cam üzerine gelen toplam güneş enerjisinin içeriye giren yüzdesidir. Daha düşük güneş enerjisi toplam geçirgenlik değeri, daha iyi güneş kontrolü demektir. "Gün Işığı" ve "Güneş Enerjisi" değerleri, EN 410 standardında uygun olarak laboratuvar ortamında ölçülmüş spektral veriler kullanılarak, "TNO Science and Industry" - WIS 3.01 paket programında hesaplanmıştır.

\*\*NPD: Performans belirlenmemiştir anlamına gelmektedir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Deney düzeneği şekil 3'te gösterilmiş olup, sistemi içeren parçalar aşağıda incelenmiştir:

- 1) Cam Kapak: 4 mm düz cam, 4 mm low-e kaplamalı cam ve 4+12+4 mm çift cam
- 2) PV Panel: TPSM6U Monokristal 200 W,  $V_{oc}$ :45.4 V,  $I_{sc}$ :5.77 A.
- 3) Absorber Plaka: Kalınlık 0.400 mm, malzeme: Alüminyum, (200W/mK), siyaha boyanmış.
- 4) Arka Plaka: Çelik, 2 mm kalınlığında
- 5) Hava fanı: Elektronik haberleşme sistemi ile birlikte.
- 6) Su Serpantini: Kolektör dış çap: 32 mm, boru dış çap: 10 mm, malzeme: bakır (394 W/mK).
- 7)Türbülator: bal peteği, kalınlık 1.5 mm, uzunluk 1580 mm, malzeme: alüminyum (200W/mK).
- 8) Pompa
- 9) Boyler: Isı değişimi için, 100L kapasiteli.
- 10) Yalıtım: 50 mm mineral, ısı iletkenliği  $\lambda$ : 0.035 W/mK (Atmaca ve Pektemir, 2018)



Şekil 3. Sistemin Genel Görünümü (Atmaca ve Pektemir, 2020).

Verilerin alınması için sistemde Pt-100 sıcaklık sensörü, hava hızının ölçülebilmesi için hava hız sensörü, güneş ışınımının ölçülebilmesi için dış ortama elle montajını yaptığımız piranometre, dış ortam hava koşullarının karşılaştırılabilmesi için nem ve sıcaklık sensörleri, rüzgar hızını ölçebilmek için anemometre, akım ve gerilim değerlerini ölçebilmek için ise akım ve gerilim sensörleri kullanılmıştır. Alınan veriler İztekno firması tarafından özel olarak hazırlanmış bir yazılım ile bilgisayara aktarılmıştır ve incelenmiştir (Atmaca ve Pektemir, 2020).



Şekil 4. Verilerin Aktarıldığı Programın Ara Yüzü.



Deney düzeneğinin elektriksel devresinde 1000 W tam sinüs inverter, 12/24 V 20 A şarj kontrol cihazı, 6 adet 12 V, 102 Ah akü bulunmaktadır. Sistemde üretilen elektrik, bağlı cihaz ve panolarda kullanılabilir hale getirilmiştir. Sistem şebekeye bağlı olmadığı için enerjinin yetersiz kaldığı zamanlarda da akülerden enerji ihtiyacı giderilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Deneyler benzer hava koşullarında; dış ortam sıcaklık değerleri birbirine yakın, rüzgarlı günlerde, açık hava koşullarında yapılmıştır. Bu çalışma için her cam türü için en uygun bir gün seçilmiş ve karşılaştırmalar ona göre yapılmıştır. Verilere ışınım ve hava hız değeri de eklenerek sistemin termal verimleri aşağıdaki üç denkleme göre hesaplanıp karşılaştırmaya eklenmiştir:

$$Q = I_t \cdot A_p \quad (\text{Denklem 1})$$

$Q$  = Güneşten kazanılan enerji

$I_t$  = Tabloya göre hesaplanan ortalama ışınım değeri  $A_p$  = PV panelinin yüzey alanı: 1,2766 m<sup>2</sup>

$$P_{th-a} = \dot{m}_{air} \cdot C_{p(hava)} \cdot (T_o - T_i) \quad (\text{Denklem 2})$$

$P_{th-a}$  = Sistemin hava devresi gücü

$\dot{m}_{air} = V_{air} \cdot A_h$

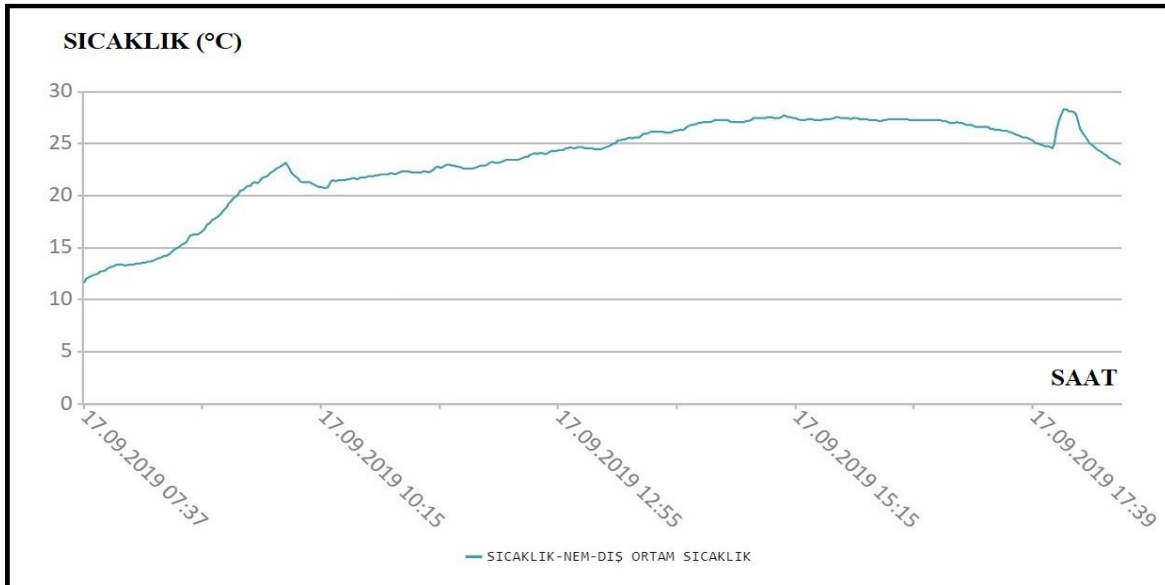
$A_h$  = Hava kanalının kesit alanı = 0.6 . 0.35 = 0.21 m<sup>2</sup>

$$\eta (\%) = (\text{Denklem 2/Denklem 1}) \cdot 100 \quad (\text{Denklem 3})$$

$\eta$  = Sistem Verimi

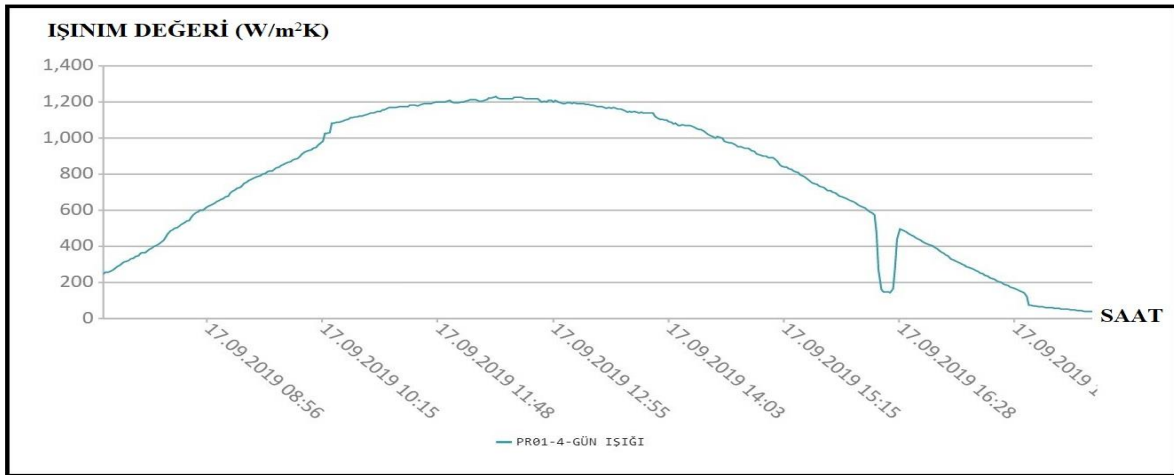
#### 3.1 Düz Cam (4 mm) ile Yapılan Deney – 17.09.2019

**Dış Ortam Sıcaklık Değeri:** 17 Eylül tarihinde tüm gün ölçüm yapılmıştır ve saate göre değişimi Şekil 5'te gösterilmiştir. Minimum sıcaklık saat 07.35'te 13°C, maksimum sıcaklık değeri saat 17.08'de 27°C olarak ölçülmüştür.



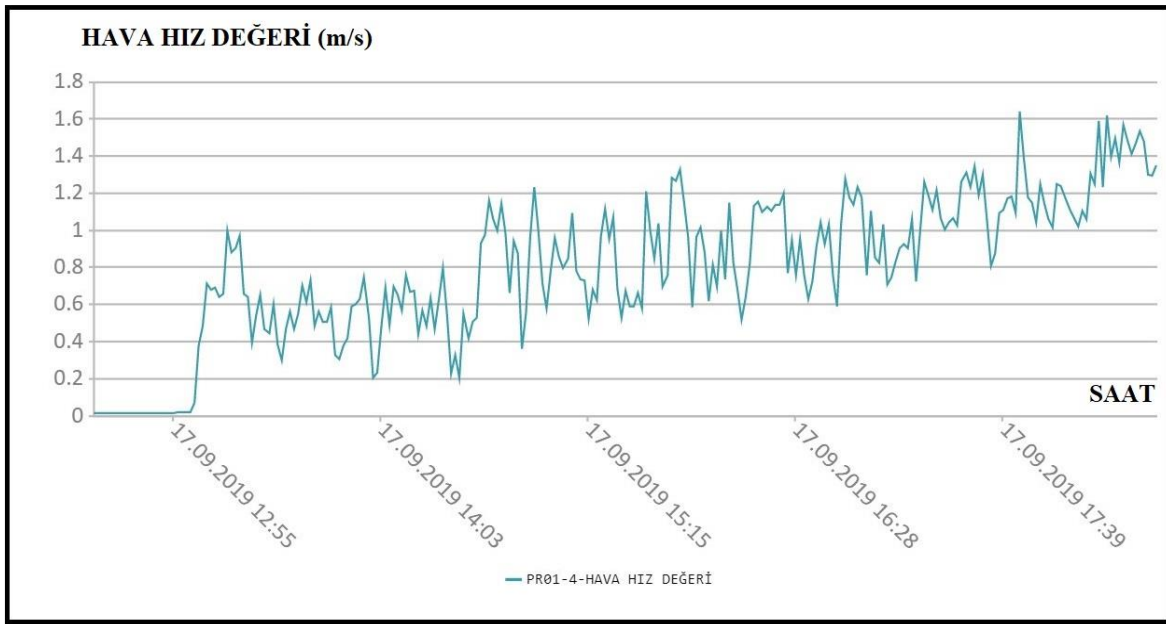
Şekil 5. 17.09.2019 Tarihinde Dış Ortam Sıcaklık-Saat Değişimi.

**İşınım Değeri:** Piranometreden okunan değerler Şekil 6'ya göre ortalama 1086 W/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.



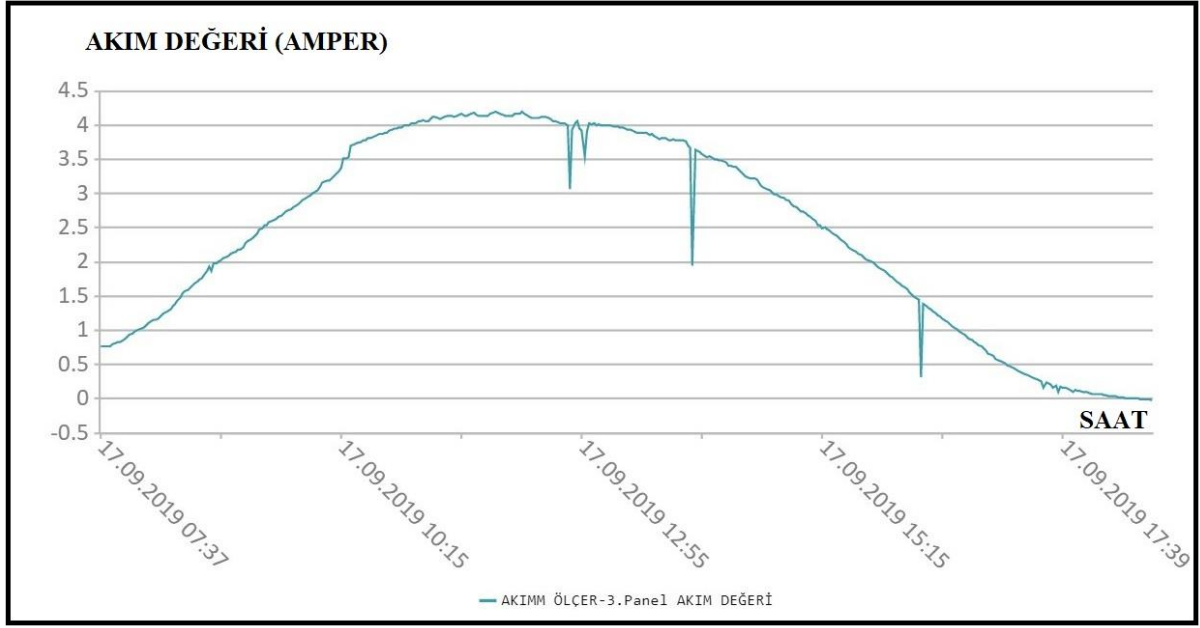
Şekil 6. 17.09.2019 Işınım-Saat Ölçüm Değerleri ( $W/m^2$ ).

**Hava Hız Değeri:** Sistem fanı saat 13.00'da açılmıştır. Şekil 7'deki dalgalanmalardan anlaşılacağı üzere Konya'da rüzgarlı bir gün yaşanmıştır. Dış ortam rüzgar hızı değeri 15 dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Sistemdeki ortalama hava hızı aşağıda gösterilmiş olup, Excel programı kullanılarak 0,86 m/s olarak hesaplanmıştır.



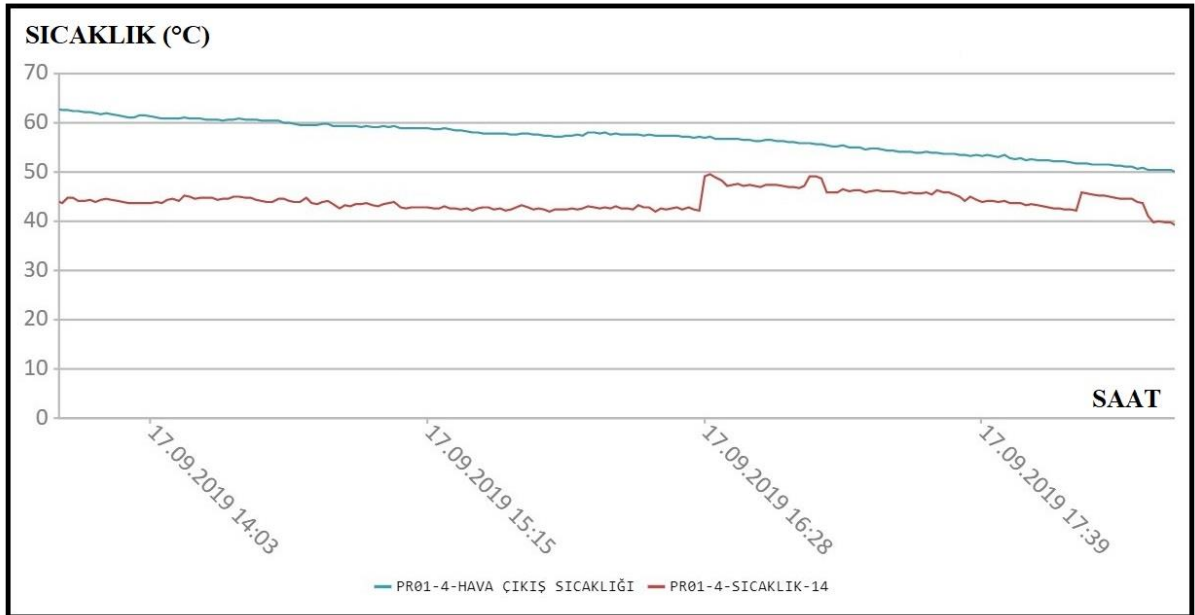
Şekil 7. 17.09.2019 Tarihinde Sistemde Dolaşan Hava Hızının Değişimi ( $m/s$ ).

**Panel Akım Değeri:** Panel akımı ölçümünün saate göre değişimi Şekil 8'de verilmiştir. Okunan minimum amper değeri saat 17.49'da 0,12, maksimum amper değeri ise saat 12.07'de 4,2 amper olarak hesaplanmıştır. Sonuç bölümünde karşılaştırmalar yapılacaktır.



Şekil 8. Akım-saat değerleri (Amper).

**Hava Giriş – Çıkış Sıcaklık Değerleri:** 17 Eylül gününde hava giriş-çıkış sıcaklıkları Şekil 9’da gösterilmiştir. Sıcaklık farkı  $4,7^{\circ}\text{C}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 9. Hava Giriş ve Çıkış Sıcaklık Değerleri ( $^{\circ}\text{C}$ ).

17.09.2019 gününde sistemin hava devresi verimi aşağıda hesaplanmıştır:

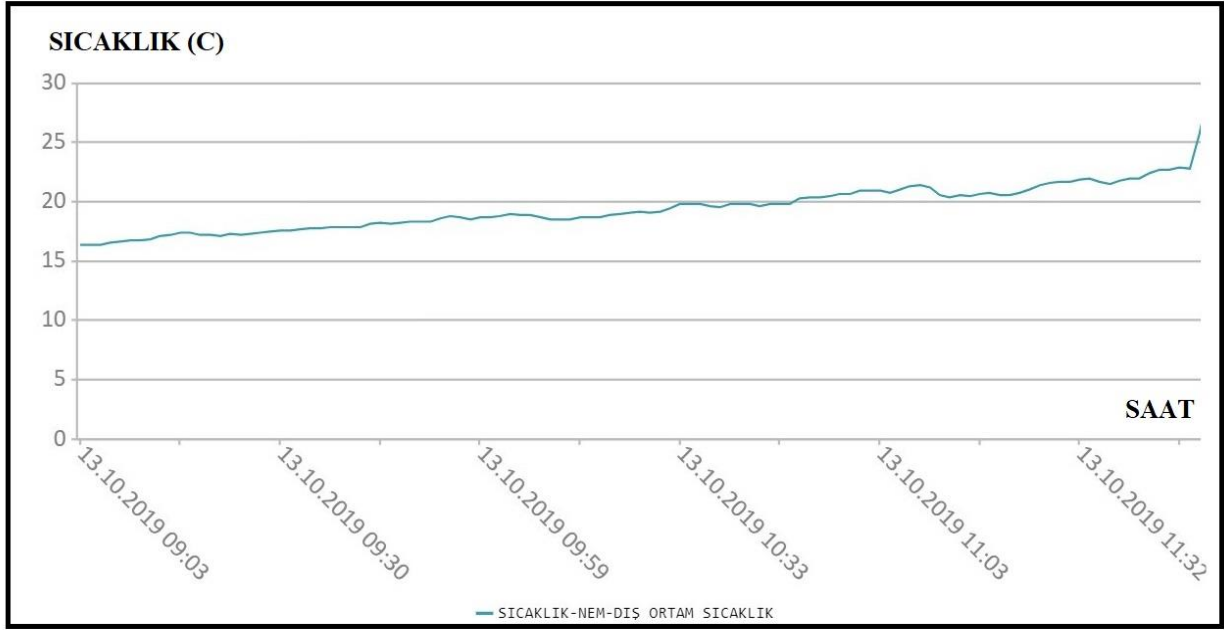
Denklem 1’e göre:  $Q=1086.1,27=1379,22 \text{ W}$

Denklem 2’ye göre:  $P_{th-a}=0.21.0,86.0,24.4,18.1000.4,7=851,53 \text{ W}$

Denklem 3’e göre:  $\eta= \%61,7$  olarak hesaplanmıştır.

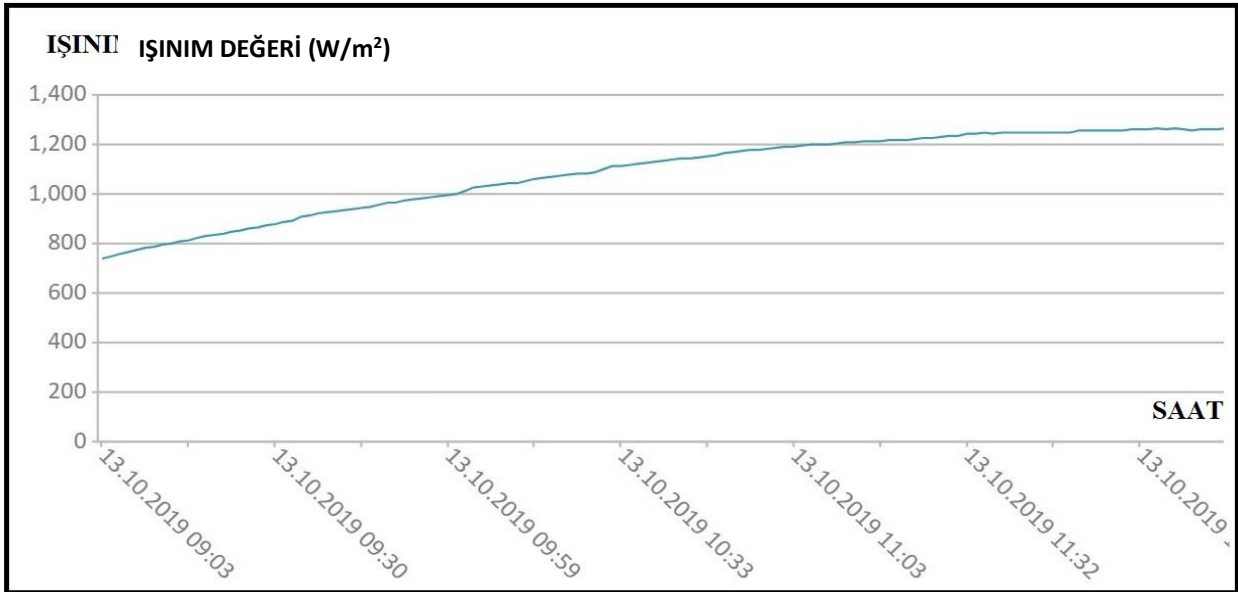
### 3.2 Low-e Kaplamalı Cam (4 mm) ile Yapılan Deney – 13.10.2019

**Dış Ortam Sıcaklık Değeri:** Dış ortam sıcaklığı 09.00’da  $16,4^{\circ}\text{C}$  ve 11.48’de ise  $25,8^{\circ}\text{C}$  olarak ölçülmüş olup, Şekil 10’da gösterilmiştir. Ortalama  $19,7^{\circ}\text{C}$  olarak hesaplanmıştır.



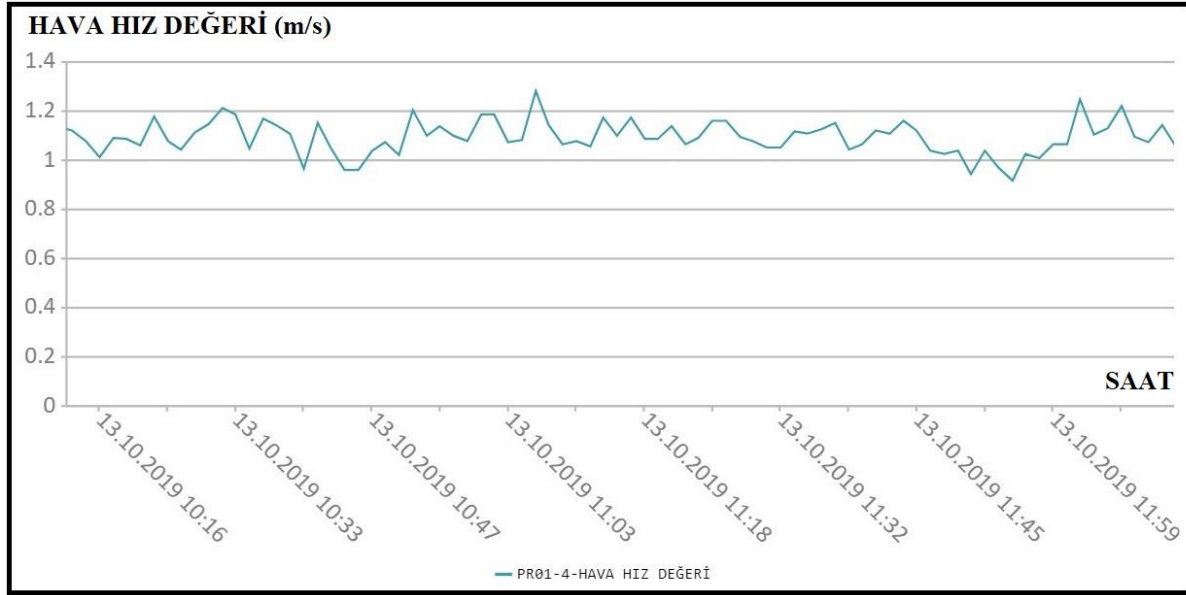
Şekil 10. 13.10.2019 Tarihinde Dış Ortam Sıcaklık-Saat Değişimi.

**Işınım Değeri:** Piranometreden okunan değerler Şekil 11'de gösterilmiştir. Ortalama  $1117 \text{ W/m}^2$  olarak hesaplanmıştır.



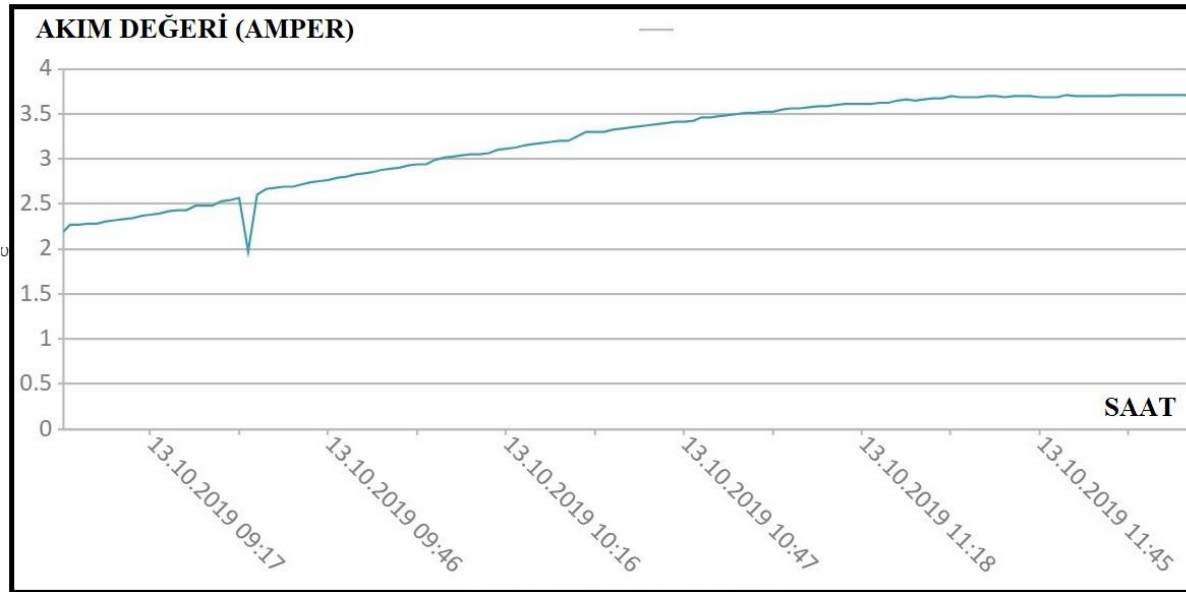
Şekil 11. 13.10.2019 Tarihinde Işınım-Saat Ölçüm Değerleri ( $\text{W/m}^2$ ).

**Hava Hız Değeri:** Dış ortam rüzgarı sistemde dolaşan hava hızını da artırmıştır. Dış ortam rüzgar hızı 15 dakikalık periyotlar ile ölçülmüştür. Bunun etkisi ile birlikte sistemde dolaşan hava hızı  $1,13 \text{ m/s}$  olarak hesaplanmıştır. Şekil 12'de değerlerin değişimi gösterilmektedir.



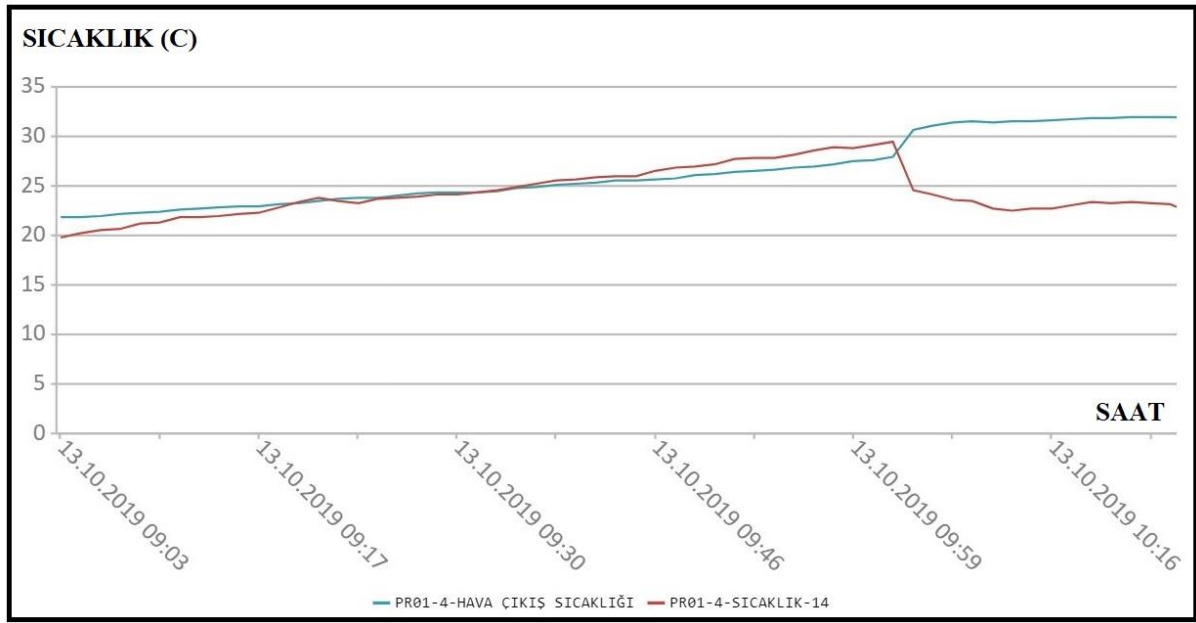
Şekil 12. 13.10.2019 Tarihinde Sistemde Dolaşan Hava Hızının Değişimi (m/s).

**Panel Akım Değeri:** Sistem saat 09.00'da 2,18 amper elektrik üretimine başlamıştır. Bu değer saat 12.03'te 3,74 amper değerine ulaşmıştır. Panelde üretilen amper değerlerinin değişimi Şekil 13'de gösterilmiştir.



Şekil 13. Akım-Saat Değerleri (Amper).

**Hava Giriş-Çıkış Sıcaklık Değerleri:** Fan saat 10.00'da çalıştırılmıştır. Fan açıldıktan sonra oluşan hava giriş ve çıkıştaki sıcaklık farkı 4,7°C olarak hesaplanmış olup Şekil 14'te gösterilmiştir.



Şekil 14. Hava Giriş ve Çıkış Sıcaklık Değerleri (°C).

13 ekim tarihinde sistemin verimi aşağıda hesaplanmıştır:

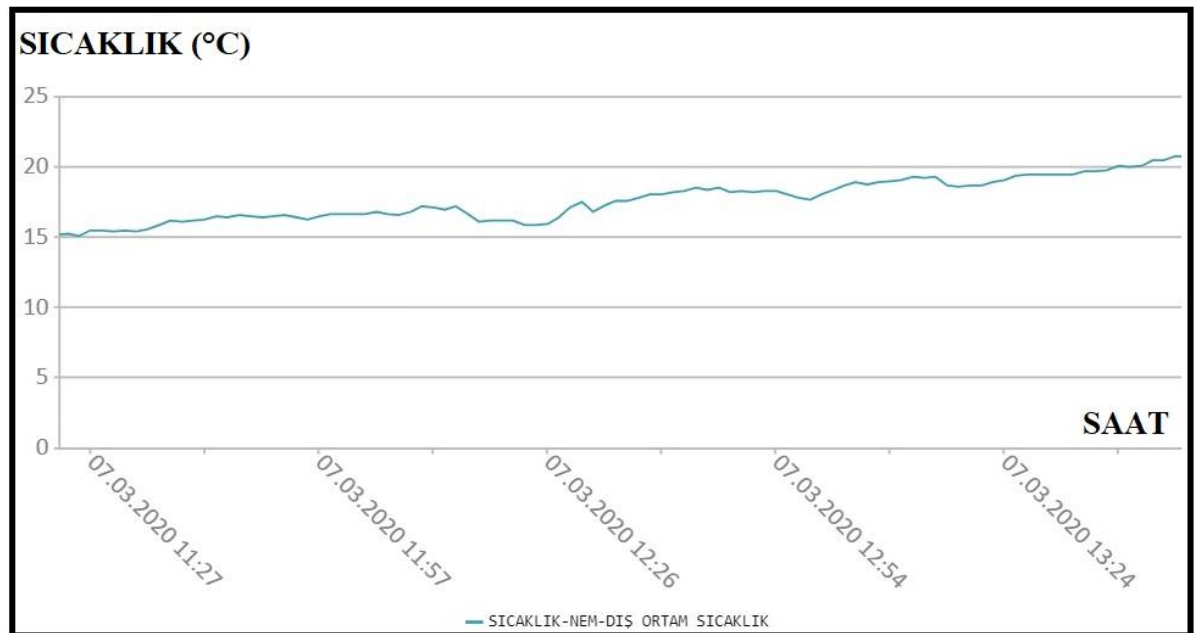
Denklem 1'e göre:  $Q=1117*1,27= 1418,6$  W

Denklem 2'ye göre:  $P_{th-a}=0,21*1,13*0,24*4,18*1000*4,7=932,4$  W

Denklem 3'e göre:  $\eta = \%65,72$

### 3.3.2 Veriler (07.03.2020)

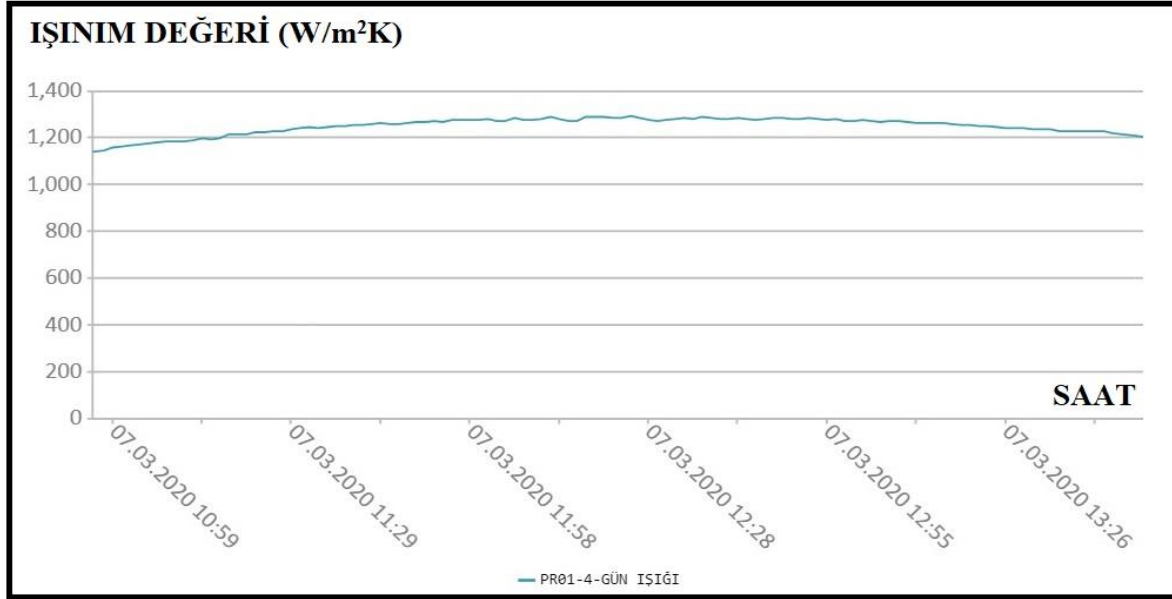
**Dış Ortam Sıcaklık Değeri:** Dış ortam sıcaklığı ortalama 17,2°C olarak ölçülmüş ve sıcaklık değerlerinin değişimi Şekil 15'te verilmiştir.



Şekil 15. Dış Ortam Sıcaklık Değeri (°C).

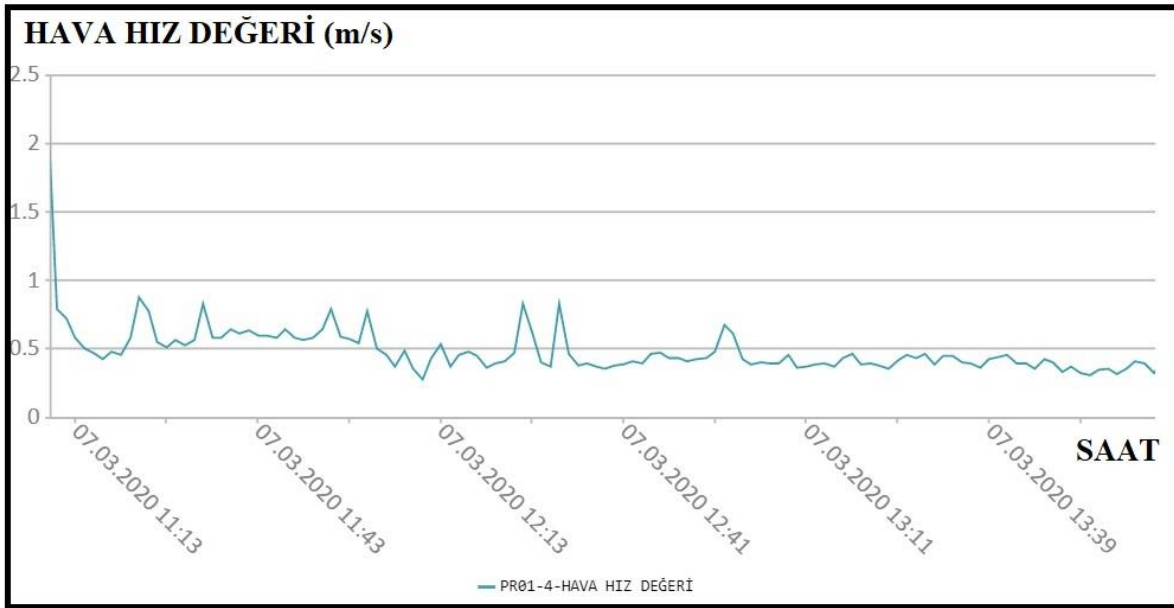
**Işınım değeri:** Ortalama ışıınım değeri 1257 W/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Değerlerin değişimi Şekil 16'da

gösterilmiştir.



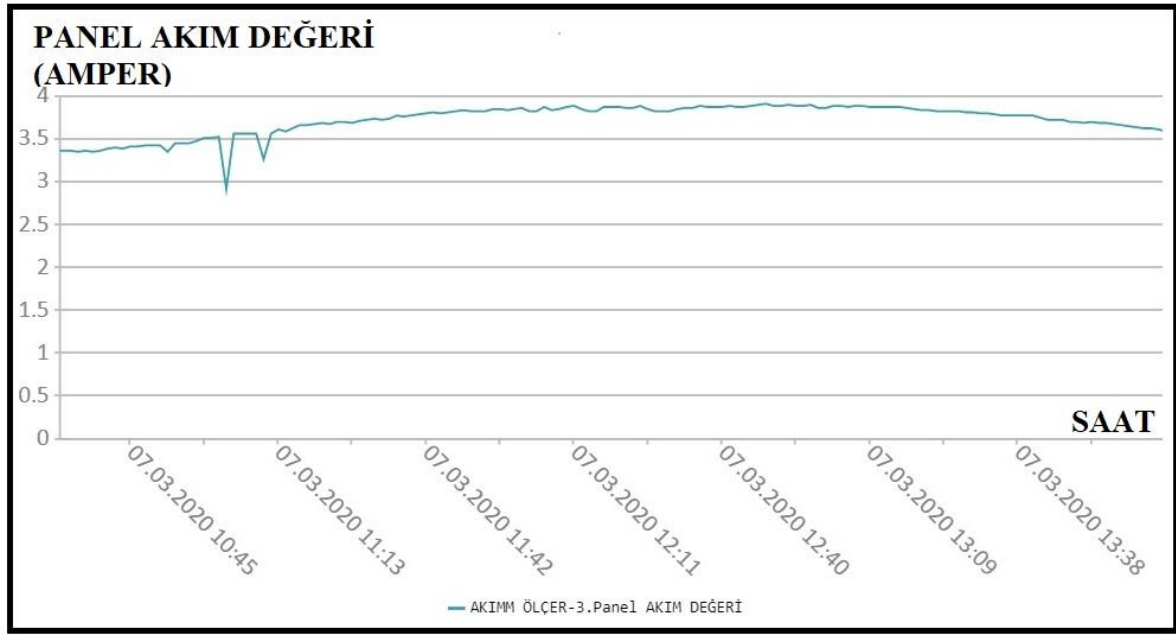
Şekil 16. Işınım Değeri (W/m<sup>2</sup>).

**Hava Hız Değeri:** Sistem fanı 15 watt gücünde çalıştırılmıştır. Sistemde dolaşan ortalama hava hızı 0,54 m/s olarak hesaplanmış olup, değerlerin değişimi Şekil 17’de verilmiştir.



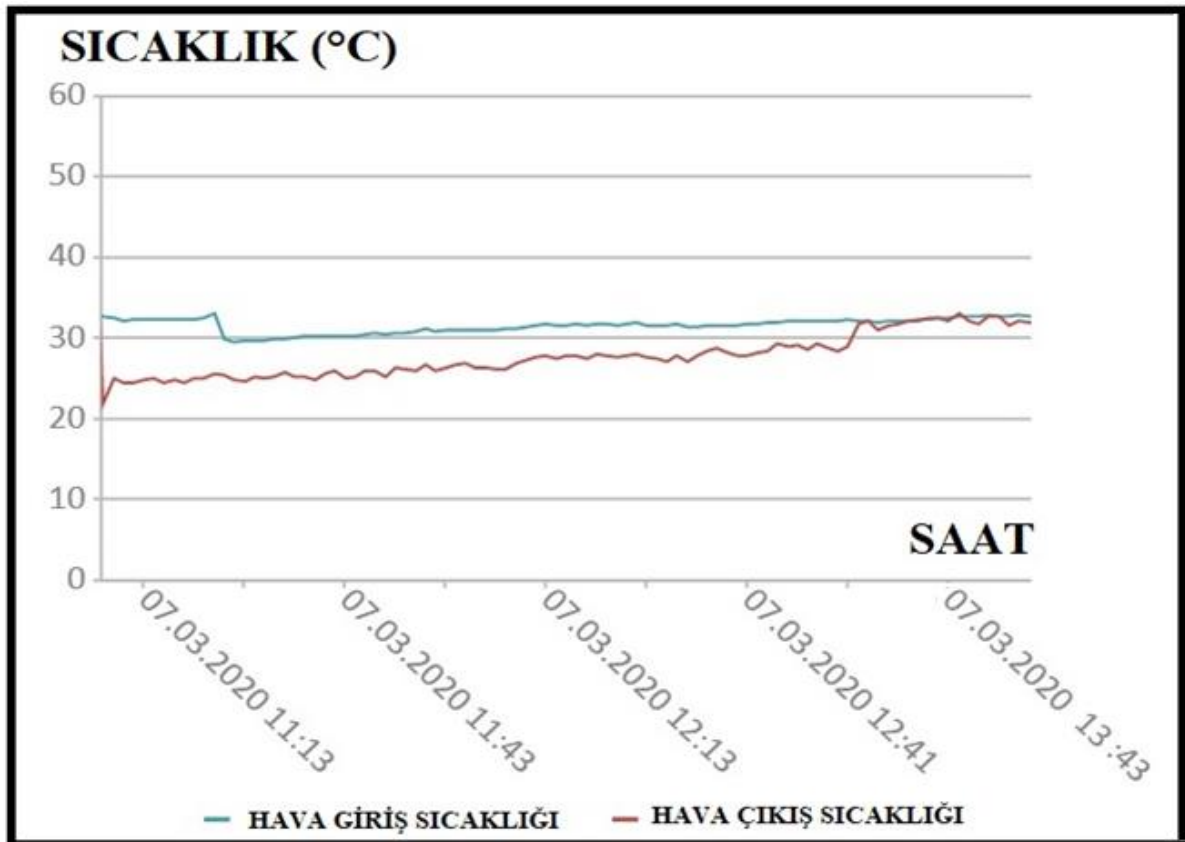
Şekil 17. Hava Hız Değeri (m/s).

**Panel Akım Değeri:** Panelde oluşan maksimum akım değeri 12.57’de 3,9 amper olarak ölçülmüştür. Panel akım değerlerinin süreye bağlı değişimi Şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18. Panel Akım Değeri (Amper)

**Hava Giriş-Çıkış Sıcaklık Değerleri:** Hava giriş-çıkış sıcaklık farkı  $7,6^{\circ}\text{C}$  olarak hesaplanmış olup, Şekil 19'da gösterilmiştir.

Şekil 19. Hava Giriş ve Çıkış Sıcaklık Değerleri ( $^{\circ}\text{C}$ ).



Denklem 1'e göre:  $Q = 1257 * 1,27 = 1596,39 \text{ W}$

Denklem 2'ye göre:  $P_{th-a} = 0,54 * 0,21 * 0,24 * 4,18 * 1000 * 7,6 = 864,6$

Denklem 3'e göre:  $\eta = \%54,16$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Sistemin elektriksel verimi karşılaştırıldığında, üç cam ile yapılan ölçümlerde aynı ışınım değerlerindeki akım değerleri baz alınıp karşılaştırma yapılmıştır. Bu değerler 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 W/m<sup>2</sup> olarak seçilmiştir. Tablolardan yararlanarak, ortalama dış ortam koşulları da dikkate alındığında, 4 mm düz cam için 17.09.2019 tarihi seçilmiştir. Bu tarihte dış ortam sıcaklığı 23,4°C'dir, tüm gün ölçüm yapılmıştır ve Konya'da bulutsuz ve rüzgarlı bir gün yaşanmıştır. 4 mm low-e cam için 13.10.2019 tarihi seçilmiş olup, bu tarihte ortalama dış ortam sıcaklığı 19,7°C'dir. Bulutsuz ve rüzgarlı bir gün yaşanmıştır. 4+12+4 mm çift cam içinse 07.03.2020 tarihi seçilmiştir. Bu tarihte ortalama dış ortam sıcaklık değeri 17,2°C'dir. Bulutsuz ve rüzgarlı bir gün yaşanmıştır. Tablo 2'de akım üretimi karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre, 4 mm düz cam ile karşılaştırıldığında low-e camda akım üretiminde %13,84 azalma ve çift camda %16,43 azalma görülmüştür.

Tablo 2. Akım Üretimi % Değişimi.

	17.09.2019	13.10.2019	07.03.2020	%Değişim (Low-e)	%Değişim (Çift Cam)
700 W/m <sup>2</sup>	2,31 A	Veri yok	1,87 A	Veri yok	-19,05
800 W/m <sup>2</sup>	2,69 A	2,35 A	2,26 A	-12,63	-15,98
900 W/m <sup>2</sup>	3,11 A	2,67 A	2,62 A	-14,14	-15,75
1000 W/m <sup>2</sup>	3,52 A	2,94 A	3,05 A	-16,47	-13,35
1100 W/m <sup>2</sup>	3,79 A	3,25 A	3,37 A	-14,24	-11,08
1200 W/m <sup>2</sup>	4,16 A	3,59 A	3,7 A	-13,70	-11,05
<b>Ort. Akım</b>	<b>2,61 A</b>	<b>3,21 A</b>	<b>2,86 A</b>	<b>14,23 Azalma</b>	<b>14,38 Azalma</b>

Beklenildiği gibi cam türü değişimi, sistemdeki elektrik üretimini azaltmıştır. Her cam için seçilen günlerin dışında birden fazla deney yapılmıştır. Bu deneylerin sonucu olarak, termal ve elektriksel üretimin karşılaştırıldığı veriler tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Ortalama Sistem Verimi Değişimi.

	Ortalama Akım Değişimi (%)	Termal Kazanım (%)	Total (%)
4 mm düz cam	Referans	Referans	Referans
4 mm low-e cam	14,23 Azalma	20,35 Artış	<b>6,12 Kazanım</b>
4+12+4 mm çift cam	14,38 Azalma	18,6 Artış	<b>4,22 Kazanım</b>

Deneysel sonuçta, hava ve su soğutmalı PV/T sisteminde, sistemin güneş ışığını karşılayan ilk kısmı olan cam kapak özellikleri incelenmiştir. İncelenen camlar arasında low-e cam kullanılarak termal verim %20,35 artırılmıştır. Elektrik üretimi %14,23 azalmasına rağmen termal verimin artışı toplam verimi %6,12 artırarak kullanılması uygun görülmüştür ve önerilmektedir.

**Kaynaklar**

1. **Atmaca M. & Pektemir İ.Z. (2018)**. Investigation of possibilities obtain heating, hot water and electricity from same solar panel by means of a new design called “Solenam” (Solar energy absorber machine), 3<sup>th</sup> *International Multidisciplinary Congress*, Kiev 5-6 October 2018.
2. **Atmaca M. & Pektemir İ.Z. (2020)**. PV Panelinin Altına Serbest Olarak Yerleştirilen Siyah Emici Plakanın Termal Kapasitesinin Belirlenmesi, *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, vol.31, pp.280-285.
3. **Atmaca M. & Pektemir İ.Z. (2020)**. PV Panelinin Altına Serbest Olarak Yerleştirilen Siyah Emici Plakanın Termal Kapasitesinin Belirlenmesi, *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, vol.31, pp.280-285.
4. **Chaar L.E., Lamont L.A. & Zein L. (2011)**. Review of photovoltaic technology, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 15 2165–2175.
5. **Gürtürk M., Benli H. & Koçdemir Ertürk N. (2011)**. Determination of the effects of temperature changes on solar glass used in photovoltaic modules, *Elsevier, Renewable Energy* 145, 711-724.
6. **G. Hutchins M., Olive F. & Anderson C. (2000)**. Angular-Dependent Optical Properties of Low-e and solar Control Windows – *Simulations versus Measurements, Solar Energy* Vol. 69, Nos. 1-6, pp. 15-26.
7. **Hasan M.A. & Sumathy K. (2010)**. Photovoltaic thermal module concepts and their performance analysis: a review, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 14, 1845–1859.
8. **Kabul A. & Duran F. (2014)**. Isparta İlinde Fotovoltaik/ Termal ( PV/T) Hibrit Sistemin Performans Analizi, *SDU International Technologic Science*, 6,1,31-33.
9. **URL-1 (2019)**. - <http://www.yegm.gov.tr/MyCalculator/Default.aspx>
10. **URL-2 (2019)**. Trakya Cam Sanayii A.Ş. Şişecam Genel Merkezi, Isıcam Sistemleri Broşürü, 18 Mayıs 2017, [www.isicam.com.tr](http://www.isicam.com.tr)
11. **Tyagi V., Kaushik S. & Tyagi S. (2012)**. Advancement in Solar Photovoltaic/ Thermal (PV/T) Hybrid Collector Technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16,3, 1383-1398.
12. **Xondag H.A. (2008)**. Flat-plate PV-thermal collectors and systems: a review, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 12, 891–959.

# KIRMIZI ALIÇTA (*CRATAEGUS MONOGYNA*) MEYVE VERİMİ İLE BAZI BÜYÜME ÖZELLİKLERİ ETKİLEŞİMİ

Tuğçe Baloğlu<sup>1</sup>, Nebi Bilir<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İSPARTA

<sup>2</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi., Orman Mühendisliği Bölümü, İSPARTA

## Öz

Önemli bitki türlerimizden olan Kırmızı alıçın (*Crataegus monogyna* Jacq.) büyüme özellikleri (boy, tepe çapı, dal sayısı) ile meyve verimi (meyve sayısı, meyve ağırlığı) üzerinde bir yıllık veriler ışığında gerçekleştirilen bu çalışmada, özellikler arasındaki etkileşim ile varyasyon araştırılarak türün potansiyel bakım ve kültüre alınma çalışmalarına katkı sağlanması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda bireyler arasında geniş farklılıklar bulunmakla birlikte ortalama boy, tepe çapı ve dal sayısı değerleri sırasıyla 233.5 cm, 178.5 cm ve 2.7 adet bulunmuş ve varyans analizi sonuçlarına göre, büyüme ve meyve özellikleri bakımından bakı grupları arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p>0.05$ ) fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Birey başına ortalama meyve sayısı 374.6 adet bulunurken bireylerde bu değer 2-1600 adet arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Olgunlaşmış meyve ağırlığı 0.285 g/meyve olarak belirlenirken, bireylerin ortalama 99.1 g olan meyve ağırlığı 0.57 g- 456 g arasında değişim göstermiştir. Meyve sayısı ve meyve ağırlığının bakılara göre karşılaştırılması sonucunda, bakı grupları arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p>0.05$ ) fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Korelasyon analizi sonucuna göre, büyüme özellikleri ile meyve sayısı ve ağırlığı arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p\leq 0.05$ ) pozitif ilişkiler belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alıç, boy, *Crataegus*, meyve, tepe çapı

## INTERACTION OF BETWEEN FRUIT PRODUCTION AND GROWTH CHARACTERISTICS IN HAWTHORN (*CRATAEGUS MONOGYNA*)

### Extended Abstract

Growth characteristics (height, crown diameter, number of branches) and fruit production (number and weight of fruits), and their interactions were investigated to contribute potential tending and cultural practices based on one year data carried out on Hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) which is an important plant species because of its edible and commercial fruits used in different industries in this study. Averages of height, crown diameter, and number of branches were 233.5 cm, 178.5 cm and 2.7, respectively, while large differences among individuals for the characteristics. For instance, individual height ranged from 86 cm to 430 cm. Number of fruits varied between 2 and 1600, was 374.6 individually. Average of fruit weight was 0.285 g, while it was 99.1 g individually ranged from 0.57 g to 456 g. The results emphasized importance of selection in the species to produce higher fruit yields. It was shown that sunny aspect had generally higher variation than that of others for the characteristics. Beside, results of analysis of variance showed no significant difference ( $p>0.05$ ) among aspects for the growth characteristics. There was no significant difference ( $p>0.05$ ) among aspects for the fruit production according to results of analysis of variance. However, shady aspect showed the lowest performance for both individual averages of fruit numbers (256.5) and weight (73.1 g). The results could be importance for selection purposes of Hawthorn. Positive and significant ( $p<0.05$ ) relations among the characteristics were estimated based on results of correlation analysis. The results should be used in estimation of fruit production or cultural practices such as spacing, pruning in the species. However, crown diameter could be a better guide in these practices than the other growth characteristics because of its easy measurement and observation. This present study was carried out by limited individual and characteristics. So, It could be suggested that new studies should be carried out by large number of individual and characteristics to accurate conclusion.

**Key Words:** Hawthorn, height, *Crataegus*, fruit, crown diameter

### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Nebi BİLİR; Isparta University of Applied Sciences, Forestry Faculty, Department of Forest Engineering, Isparta-Turkey.

Geliş (Received) : 22.09.2020

Kabul (Accepted) : 08.10.2020

Basım (Published) : 31.12.2020

## 1. Giriş

Çoğunlukla meyveleri yenilen alıç (*Crataegus* sp.) türleri Türkiye’de halk arasında alıç adıyla tanınır. Bu taksonlar ayrıca; muşmula, kuş yemişi, yemişen, beyaz diken, ekşi, edran, geniş, geyik diken, çakır alıcı, ayva alıcı, kotan alıcı, godon alıcı, göden alıcı gibi farklı bölgesel isimlerle de bilinmektedir (Ergezen, 1999). Türkiye’nin doğal tıbbi ve aromatik bitkilerinden olan Alıç, sistematik olarak, Spermatophyta bölümü, Angiospermae alt bölümü, Dicotyledonae sınıfı, Dialypetalae alt sınıfı, Rosales takımı, *Rosaceae* familyası, *Crataegus* cinsi altında belirtilmiştir (Özdeveci, 2006). Türkiye’de alıçın 4 tür ve 2 varyetesi endemik olmak üzere 24 türü doğal olarak yetişmekte olup toplam doğal takson sayısı 33’tür (Browicz, 1972). Bu taksonlardan biri olan çalışmaya konu Kırmızı alıç (*Crataegus monogyna* Jacq.), 10 m’ye kadar boyolanabilen çalı ya da küçük ağaçlardır (Şekil 1). Meyveler kırmızı veya kahverengimsi kırmızı, neredeyse küresel veya ovat, 6-10 mm çapında ve tüysüzdür. Yamaçlar, maki, meşe çalılırları, karma ormanlar ve yol kenarlarında 1800-2000 m’de bulunur. Türkiye’nin kuzeydoğusu hariç hemen her yerinde yaygındır. Tekirdağ, İstanbul, Bursa, Ankara, Amasya, Samsun, Kütahya, Konya, Adana, Erzincan, Bitlis, İzmir, Aydın, Antalya, İçel, Urfa, Adıyaman, Mardin, Siirt illerinde doğal yayılış göstermektedir (Browicz, 1972).



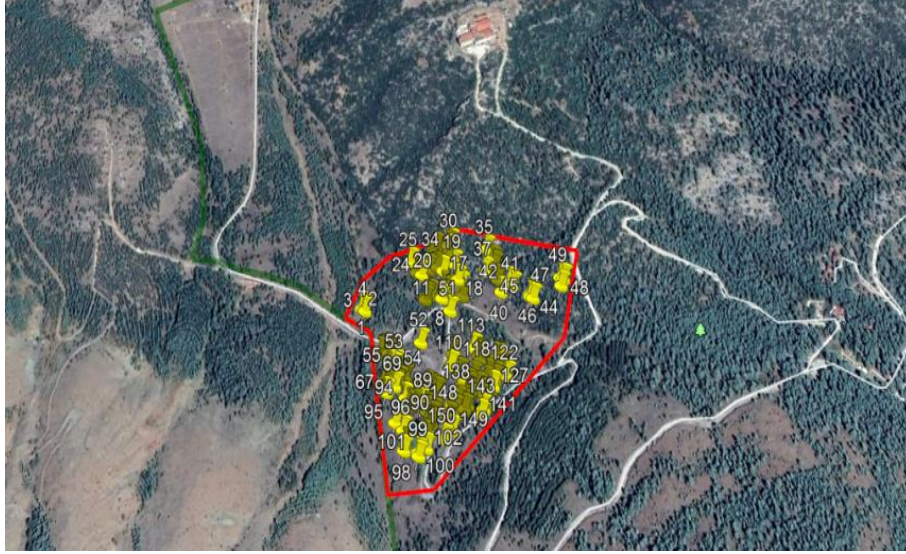
Şekil 1. Çalı formunda Kırmızı alıç bireyi.

Kültürel, sosyo-ekonomik önemi ve geniş kullanım alanına bağlı olarak, çalışmaya konu Kırmızı alıç kültüre alınma potansiyeline sahip önemli bitki türlerinden biri olup, büyüme ile meyve özellikleri arasındaki etkileşim ile varyasyonun belirlenmesi, kültüre alınma ile ıslah çalışmalarının önemli aşamalarından biridir. Ancak, birçok bitki türünde üreme verimi (çiçek, kozalak, meyve sayısı) ile büyüme özellikleri etkileşimi çalışılırken (Örneğin, Bilir vd., 2006; Bilir, 2011; Keleş, 2015; Bilir vd., 2017; Çerçioğlu & Bilir, 2018), Kırmızı alıç’ta bireysel ve tür bazında detaylı meyve verimi (sayı ve ağırlık) ile büyüme özellikleri (boy, tepe çapı ve dal sayısı) etkileşiminin henüz ilişkilendirilmediği; bununla birlikte cins bazında yöresel ve sınırlı sayıda çalışma (Örneğin, Koşar, 2017; Çalışkan vd., 2018; Okatan vd., 2017; Keles, 2018; Bağran, 2018; Gürten, 2018; Kaman, 2019) gerçekleştirildiği söylenebilir. Bu bağlamda, çalışmamızda Kırmızı alıçta meyve verimi ile büyüme özelliklerinden boy, tepe çapı ve dal sayısı etkileşimi araştırılarak türde meyve verimi ile bakı ilişkilendirilmiş ve türün bakım ve kültüre alınma çalışmalarına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada Isparta-Yenişarbademli yöresinden (38° 39' 50" - 38° 42' 63" kuzey enlemi ile 31° 35' 59" - 31° 35' 91" doğu boylamları arasında kalan (Şekil 2) ve 1263 m-1308 m yükseltileri arasındaki, türün yoğun yayılış alanından 2019 yılı büyüme dönemi sonunda rastgele örneklenen 130 Kırmızı alıç bireyine ait meyve verimi (sayı ve ağırlık) ile büyüme özellikleri (boy, tepe çapı ve dal sayısı) değerleri kullanılmıştır.



Şekil 2. Çalışma alanının Google Earth görüntüsü.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Meyve ve büyüme özellikler

Rastgele örneklenen 130 Kırmızı alıç bireyine ait 0.5 cm hassasiyette boy (B), yine 0.5 cm hassasiyette kuzey-güney ve doğu-batı yönünde olmak üzere tepe çapı ve bunların ortalamasıyla tepe çapı (TÇ); bir ocaktaki odunlaşmış dal sayıları (DS); yerel halk tarafından hasat edileceği düşüncesiyle ölçümü yapılan bireylerin yeşil dönemdeki meyve sayıları (MS), olgunlaşma döneminde her bireyden örneklenen 10 adet meyve yardımıyla 0.01 gr hassasiyette meyve ağırlığı (MA) ölçümleri yapılarak; GPS yardımıyla bireylerin enlem, boylam, yükselti (Y) ve bakı özelliklerine ait veriler toplanmıştır.

Örneklenen bireylerin çalışmaya konu özellikler bakımından bakısal olarak karşılaştırılması amacıyla, bireyler bakıya göre güneşli (GÜB, güney ve batı), gölgeli (GÖB, kuzey ve doğu) ve ara bakı (AB, kuzey batı ve güney doğu) olmak üzere üç bakı grubunda toparlanmıştır.

### 2.2.2. Verilerin değerlendirilmesi

Elde edilen veriler SPSS paket programında değerlendirilerek meyve ve büyüme özelliklerine ilişkin ortalama, standart sapma, varyasyon katsayısı gibi temel istatistiksel değerler belirlenmiştir. Meyve verimi (sayı ve ağırlık) ile büyüme özellikleri (boy, tepe çapı ve dal sayısı) etkileşimi ile yükselti arasındaki fenotipik ilişkiler korelasyon analizi ile aşağıdaki eşitlik yardımıyla tahmin edilmiştir (Falconer, 1989).

$$r_p = \frac{COV_{f(x,y)}}{\sqrt{\sigma^2_{f(x)}} \sqrt{\sigma^2_{f(y)}}} \quad (1)$$

Burada  $COV_{f(x,y)}$  x ve y özellikler arasındaki fenotipik kovaryansı;  $\sigma^2_{f(x)}$  ve  $\sigma^2_{f(y)}$  ise x ve y özellikleri için fenotipik varyansı göstermektedir.

Bakıların çalışmaya konu meyve ve büyüme özellikleri bakımından karşılaştırılması amacıyla aşağıdaki doğrusal varyans (ANOVA) analizi modeli uygulanmıştır.

$$Y_{ij} = \mu + F_i + e_{ij} \quad (2)$$

Burada  $Y_{ij}$  i. bakının j. bireyinin özelliğini;  $\mu$  genel ortalamayı;  $e_{ij}$  ise hatayı göstermektedir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Büyüme Özellikleri

Örneklenen bireylerde ortalama boy, tepe çapı ve dal sayısı değerleri sırasıyla 233.5 cm, 178.5 cm ve 2.7 adet bulunmuştur. Bununla birlikte büyüme özellikleri bakımından tür içi yani genotipler arası geniş farklılıklar görülmekte olup bu farklılık boy için 5 kat, tepe çapı için 47 kat ve dal sayısı için 19 kat farklılık söz konusudur (Tablo 1).

Tablo 1. Boy (B), tepe çapı (TÇ) ve dal sayısı (DS) değerleri.

	B	TÇ	DS
<b>Ortalama</b>	233.5	178.5	3.7
<b>Minimum</b>	86.0	60.5	1
<b>Maksimum</b>	430.0	374.5	19
<b>St. sapma</b>	72.8	76.67	2.7

Büyüme özellikleri bakımından gölgeli bakıların (GÖB) güneşli bakılara oranla daha yüksek büyüme performansı gösterdiği ve standart sapma değerleri bağlamında bakısal varyasyonun büyüme özelliklerine göre değiştiği belirlenmiş ve büyüme özellikleri bakımından en yüksek değerler sahip bireylere ara bakıda yer almıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Bakılara göre boy (B), tepe çapı (TÇ) ve dal sayısı (DS) değerleri.

	B			TÇ			DS		
	Bakılar								
	GÜB	GÖB	AB	GÜB	GÖB	AB	GÜB	GÖB	AB
<b>Ort.</b>	230.7	239.2	229.5	175.9	185.1	172.4	3.7	3.6	3.7
<b>Min.</b>	124.0	105.0	86.0	60.5	62.5	81.0	1.0	1.0	1.0
<b>Mak.</b>	415.0	410.0	430.0	373.0	363.0	374.5	19.0	10.0	19.0
<b>St.sp.</b>	73.3	72.3	74.9	81.9	75.1	69.0	3.2	2.2	2.7

Bakıların çalışmaya konu büyüme özellikleri bakımından karşılaştırılması amacıyla uygulanan varyans analizi sonucunda boy, tepe çapı ve dal sayısı bakımından bakı grupları arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p>0.05$ ) fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Form bakımından benzer özelliğe sahip Kuşburnu (*Rosa canina* L.) üzerinde gerçekleştirilen çalışmada da boy, tepe çapı ve dal sayısı bakımından bakılar arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p>0.05$ ) fark olmadığı belirlenmiştir (Baloğlu & Bilir, 2020).

#### 3.2. Meyve Özellikleri

Birey başına ortalama meyve sayısı 374.6 adet bulunurken bireylerde bu değer 2-1600 adet arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 3, Şekil 3).

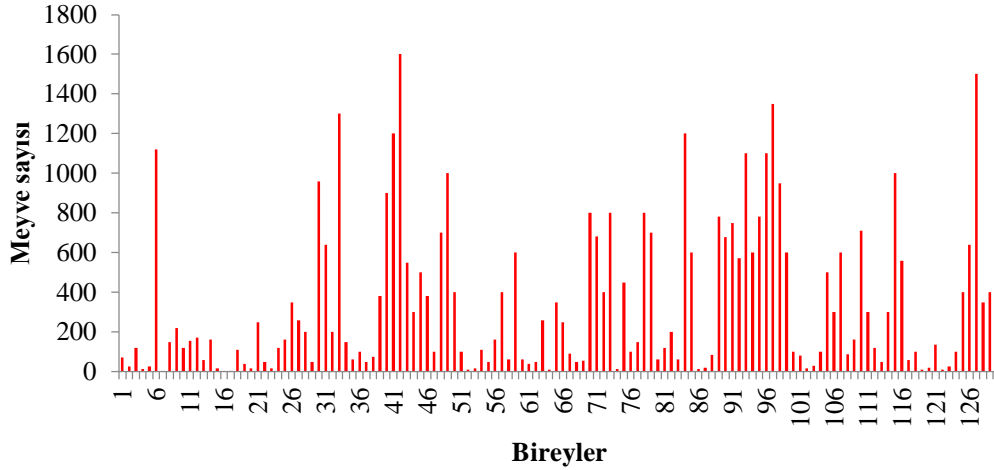
Tablo 3. Meyve sayısı (MS) ve meyve ağırlığı (MA) değerleri.

	Meyve sayısı	Meyve ağırlığı
<b>Ortalama</b>	347.6	99.1
<b>Minimum</b>	2.0	0.57
<b>Maksimum</b>	1600.0	456.0
<b>St. sapma</b>	388.7	110.8

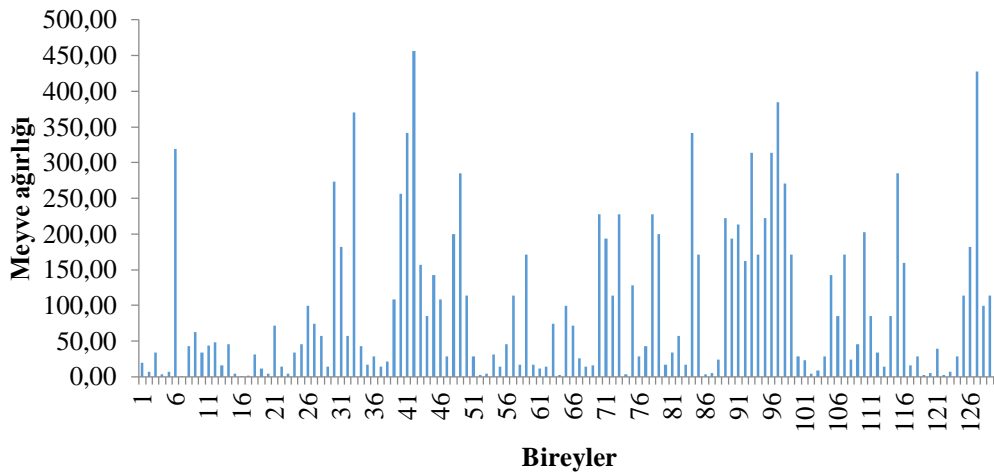
Çalışma sonucunda bireylere göre geniş farklılık göstermekle birlikte olgunlaşmış meyve ağırlığı 0.285 g/meyve bulunmuştur. Bireysel ortalama meyve ağırlığı 99.1 g olup bireylerde bu değer 0.57 g- 456 g arasında değişim gösterdiği ortaya çıkmıştır (Tablo 3, Şekil 4).

Ülkemiz kültürel alıç yetiştiriciliğinin merkezi olan Hatay'da en fazla yetiştiriciliği yapılan Sarı Alıç (*Crataegus azarolus* L.) üzerinde 5 yıllık veriler ışığında gerçekleştirilen çalışmada, türede yıllara göre değişim göstermekle birlikte ortalama meyve ağırlığı 15.03 g ölçülmüştür (Çalışkan vd., 2018). Birey başına meyve sayısı 2-1600 adet arasında geniş bir varyasyon gösterirken, ortalama meyve sayısı 374.6 adet olarak belirlenmiştir. Bu geniş farklılıklar çalışmaya konu Kırmızı alıç ve diğer alıç taksonlarında da (Okatan vd., 2017; Kaman, 2019; Keles, 2018; Koşar, 2017; Bağran, 2018; Gürlen, 2018) ortaya çıkarılmıştır. Batı Anadolu'da doğal yayılış gösteren Alıç taksonları üzerinde gerçekleştirilen çalışmada; çekirdekli meyvesi en ağır olan *C. tanacetifolia* (6.78 g) ve en hafif olan *C. monogyna* var. *monogyna* (0.26 g) olduğunu belirlenmiştir (Özderin, 2014). Okatan vd. (2017) ise; Uşak

ilinde doğal olarak yetişen alıç (*Crataegus* spp.) genotiplerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemişler ve incelenen genotiplerde meyve ağırlığı 0.96-4.03 g arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada ise Akçadağ ve Hekimhan (Malatya) ilçelerinde doğal olarak yetişen alıç (*Crataegus* Spp.) popülasyonu üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada; seleksiyon çalışmaları sonucunda 40 genotip ümitvar olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, selekte edilen alıç genotiplerinin meyve ağırlıklarının 0.98- 6.76 g arasında değişim gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır. Bu sonuçlar türde yüksek meyve verimi eldesi ve kültüre alınma çalışmalarında önem arz etmektedir.



Şekil 3. Bireylerde meyve sayıları.



Şekil 4. Bireylerde meyve ağırlığı.

Gerek meyve sayısı ve gerekse meyve ağırlığı bakımından ara bakının güneşli ve gölgeli bakıya oranla daha yüksek meyve verimine sahip olduğu görülmektedir (Tablo 4). Buna karşın meyve sayısı ve ağırlığı bakımından güneşli bakı bireyleri gölgeli ve ara bakılara oranla daha yüksek varyasyon göstermiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Bakılara göre meyve sayısı ve meyve ağırlığı değerleri.

	Meyve sayısı			Meyve ağırlığı		
	GÜB	GÖB	AB	GÜB	GÖB	AB
<b>Ortalama</b>	383.9	256.5	427.5	109.4	73.1	121.8
<b>Minimum</b>	2.0	4.0	15.0	.57	1.1	4.3
<b>Maksimum</b>	1600.0	1120.0	1300.0	456.0	319.2	370.5
<b>St. sapma</b>	454.2	299.6	350.4	129.4	85.4	99.9

Özderin (2014) tarafından Batı Anadolu'da doğal yayılış gösteren Alıç (*Crataegus* L.) taksonları üzerinde gerçekleştirilen çalışmada da; güney ve güney batı bakılı alanlarda çiçek ve meyve verimliliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna karşın meyve sayısı ve ağırlığı bakımından güneşli bakı bireyleri gölgeli ve ara bakılara oranla daha yüksek varyasyon göstermiştir. Kuşburnu (*Rosa canina* L.) üzerinde gerçekleştirilen çalışmada ise meyve sayısı ve meyve ağırlığı bakımından bakıllar arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p > 0.05$ ) fark olmadığı ortaya çıkmıştır (Baloğlu & Bilir, 2020).

### 3.3. Özellikler Arasındaki İlişkiler

Uygulanan korelasyon analizi sonucunda çalışmaya konu büyüme özellikleri ile meyve sayısı ve ağırlığı arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p \leq 0.05$ ) pozitif ilişkiler yani etkileşim belirlenmiştir (Tablo 5). Bu anlamlı ( $p \leq 0.05$ ) ilişkiye bağlı olarak örneğin meyve sayısının  $MS = 3.4284TÇ - 264.25$  ( $R^2=0.4572$ ) eşitliği; meyve ağırlığının  $MA = 0.9771TÇ - 75.312$  ( $R^2=0.4550$ ) eşitliği ile tahmin edilebileceği ortaya çıkmıştır.

Tablo 5. Büyüme özellikleri ile meyve verimi arasındaki ilişkiler.

<i>r</i>	B	TÇ	DS	MS
TÇ	0.469**	-		
DS	0.184*	0.563**	-	
MS	0.358**	0.676**	0.420**	-
MA	0.361**	0.638**	0.423**	0.982**

\*\*; ilişkiler %99 önem düzeyinde; \*; ilişkiler %95 önem düzeyinde anlamlıdır. NS; ilişkiler anlamsızdır ( $p > 0.05$ ).

Kuşburnu üzerinde gerçekleştirilen ve boy, tepe çapı, dal sayısı, meyve sayısı ve meyve ağırlığı özellikleri ile bunların etkileşiminin araştırıldığı çalışmada; uygulanan korelasyon analizi sonucunda özellikler arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p < 0.05$ ) pozitif ilişkiler olduğu belirlenmiştir (Baloğlu & Bilir, 2020). Anadolu Karaçamı (Çerçioğlu & Bilir, 2018) ve Keçiboynuzu (Keleş, 2015) popülasyonları üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda üreme ile büyüme özellikleri arasında genel olarak istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p < 0.05$ ) pozitif ilişkiler belirlenmiştir. Keçiboynuzu'nda meyve sayısı ve ağırlığı ile tohum ağırlığı ve sayısının büyüme özelliklerinden daha fazla etkilendiği ortaya çıkarılmıştır (Keleş, 2015).

### 4. Sonuç ve Öneriler

Örneklenen bireylerde ortalama boy 233.5 cm, tepe çapı 178.5 cm ve dal sayısı 2.7 adet bulunmuştur ve büyüme özellikleri bakımından bireyler arası geniş farklılıklar ortaya çıkmıştır. Büyüme özellikler bakımından tür içi yani genotipler arası geniş farklılıklar, türde bireysel/genotipik seleksiyonun önemini de açıkça vurgulamaktadır. Büyüme özellikleri bakımından en yüksek değerler sahip bireylere ara bakıda yer almıştır. Ancak çalışma sınırlı sayıda birey ve popülasyon üzerinde gerçekleştirilmiş olup, bitki türlerinin birçok faktöre bağlı olarak farklı büyüme performansı gösterebileceği bilinmektedir ve çalışma tek yıllık veriler ışığında çalışılmış olup büyüme özellikleri üzerine yıl, yaş, toprak, iklim, form, biyotik ve abiyotik zarar gibi birçok faktörün etkili olabilmektedir. Örneğin gerçekleştirilen bu çalışma sırasında türün çalı ve ağaç formlu bireyelerine de rastlanmıştır. Bakılların çalışmaya konu büyüme özellikleri bakımından bakı grupları arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p > 0.05$ ) fark olmaması türün gen koruma sahalarını tescil ve tesisinde önem arz etmektedir. Bu sonuçlar türde yüksek meyve verimi eldesinde bireysel/genotipik seleksiyonun önemini de açıkça vurgulamaktadır.

Çalışma sonucunda bireylere göre geniş farklılık göstermekle birlikte olgunlaşmış meyve ağırlığı 0.285 g/meyve ve bireysel meyve ağırlığı 0.57 g- 456 g arasında değişim gösterirken ortalama meyve ağırlığı 99.1 gramdır. Gerek meyve sayısı ve gerekse meyve ağırlığı bakımından ara bakının güneşli ve gölgeli bakıya oranla daha yüksek meyve verimine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak meyve sayısı ve meyve ağırlığının bakılara göre karşılaştırılması amacıyla uygulanan varyans analizi sonucunda, bakı grupları arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p > 0.05$ ) fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Uygulanan korelasyon analizi sonucunda çalışmaya konu büyüme özellikleri ile meyve sayısı ve ağırlığı arasında istatistiksel bakımdan anlamlı ( $p \leq 0.05$ ) pozitif ilişkiler belirlenmiştir. Bu sonuçlar ileride yapılacak çalışmalarda örneğin sadece boy veya tepe çapı ölçümü ile meyve sayısı ve ağırlığının da tahmin edilebileceğini ( $MS = 3.4284TÇ - 264.25$ ,  $R^2=0.4572$ ;  $MA = 0.9771TÇ - 75.312$ ,  $R^2=0.4550$ ) göstermektedir. Bu sonuç, meyve verimi tahmini ile bakım ve diğer kültüre alma çalışmaları için önem arz etmektedir. Çalışma sınırlı bir alanda ve sınırlı sayıda birey üzerinde gerçekleştirilmiştir. Daha geniş sonuçlar elde edilebilmesi ve önerilerde bulunulabilmesi amacıyla, farklı popülasyon ve özelliklerde yeni çalışmalar gerçekleştirilmelidir.



## Açıklama

Bu makale Prof. Dr. Nebi Bilir danışmanlığında Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nde yürütülen Yüksek Lisans çalışmasının bir bölümünü içermekte olup, katkılarından dolayı emeği geçenlere teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

1. **Bağran C. (2018).** Orta Kelkit Vadisinde Doğal Olarak Yetişen Alıç Genotiplerinin (*Crataegus spp.*) Seleksiyon Yolu ile Islahı, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Bolu.
2. **Baloğlu T. & Bilir N. (2020).** Kuşburnu'nda (*Rosa canina* L.) Bazı Meyve ve Büyüme Özellikleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11, 124-129.
3. **Bilir N. (2011).** Fertility Variation in Wild Rose (*Rosa canina*) Over Habitat Classes. *International Journal of Agriculture and Biology*, 13, 110-114.
4. **Bilir N. Çatal Y. Tekocak S. & Cercioğlu M. (2017).** Fertility Variation in Endemic Populations of Ehlrami Black Pine (*Pinus nigra* Arnold. subsp. *pallasiana* var. *pyramidata*). *Journal of Forestry Reserch*, 28(4), 683–686.
5. **Bilir N. Prescher F. Ayan S. & Lindgren D. (2006).** Growth Characters and Number of Strobili in Clonal Seed Orchards of *Pinus sylvestris*. *Euphytica*, 152, 293-301.
6. **Browicz K. (1972).** *Crataegus L. flora of Turkey and the East Aegean Islands*. In: Davis, P.H. (Ed.), Edinburgh, Edinburgh University Press.
7. **Çalışkan O. Gündüz K. & Bayazıtı S. (2018).** Sarı Alıç (*Crataegus azarolus* L.) Genotipinin Morfolojik, Biyolojik ve Meyve Kalite Özelliklerinin İncelenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 35, 69-74.
8. **Çerçioğlu M. & Bilir N. (2018).** Burdur-Göhlhisar yöresi Anadolu karaçamı [*Pinus nigra* Arnold. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe] Popülasyonlarında Üreme x Büyüme Özellikleri Etkileşimi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2), 98-108.
9. **Ergezen K. (1999).** *Crataegus Tanacetifolia* (Lam.) Pers. Üzerine Farmokognozik Araştırmalar, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
10. **Falconer D.S. (1989).** *Introduction to quantitative genetics*. (3<sup>rd</sup> Edition), New York, Longman Scientific and Technical.
11. **Gürten A. (2018).** Bolu İlinde Yetişen Alıç (*Crataegus spp.*) Genetik Kaynaklarının Fizikokimyasal ve Moleküler Karakterizasyonu, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Bolu.
12. **Kaman S. (2019).** Iğdır Yöresinde Yetişen Alıçların Tür Teşhisi ve Bitkisel Özelliklerinin Belirlenmesi, Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Iğdır.
13. **Keles H. (2019).** Yozgat İli ve İlçelerinde Bulunan Alıç (*Crataegus spp.*) Genetik Kaynaklarının Seleksiyonu, Morfolojik, Biyokimyasal ve Moleküler Karakterizasyonu, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
14. **Keleş H. (2015).** Mersin Yöresi Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) Popülasyonlarında Tohum-Meyve Verimi ile Büyüme Özellikleri Etkileşimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Isparta.
15. **Koşar B. (2017).** Akçadağ (Malatya) İlçesinde Yetişen Alıç Genotiplerinin (*Crataegus ssp.*) Karakterizasyonu, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Ordu.
16. **Okatan V. Gündoğdu M. & Çolak A.M. (2017).** Uşak'ta Yetişen Farklı Alıç (*Crataegus spp.*) Genotipi Meyvelerinin Bazı Kimyasal ve Pomolojik Karakterlerinin Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(3), 39-44.
17. **Özderin S. (2014).** Batı Anadolu'da Doğal Yayılış Gösteren Bazı Alıç (*Crataegus L. spp.*) Taksonlarının Botanik ve Kimyasal Özellikleri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta.
18. **Özdeveci B. (2006).** *Crataegus Türlerinin Fitoterapideki Önemi*, Gazi Üniversitesi, Sağlık bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans tezi, Ankara.

# KLORO[1-(2-METİL-2-PROPENİL)-3-(2-KLOROBENZİL) BENZİMİDAZOL-2-İLİDEN] Ag(I) BİLEŞİĞİNİN SH-SY5Y NÖROBLASTOM HÜCRELERİNDEKİ ANTİPROLİFERATİF AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

Batuhan Yıldız<sup>1</sup>, Serap Şahin-Bölükbaşı<sup>1\*</sup>, Neslihan Şahin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı, 58140, SİVAS

<sup>2</sup> Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Sınıf eğitimi Anabilim Dalı, 58140, SİVAS

## Öz

Bu çalışmada klor içeren benzimidazol-temelli N-heterosiklik karben (NHC) ligandı (1) ve ligandın gümüş-(I) kompleksinin (2) antiproliferatif aktiviteleri araştırılmıştır. Hem ligand (1) hem de kompleksin (2), SH-SY5Y nöroblastom hücrelerine ve WI-38 insan sağlıklı fibroblast hücrelerindeki antiproliferatif aktiviteleri 24 saat, 48 saat ve 72 saat boyunca (3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue (MTT) ölçümü kullanılarak test edilmiştir. Deney sonuçlarına göre ligand (1), tüm zaman noktalarında WI-38 sağlıklı hücrelerde antiproliferatif aktivite göstermemiş ancak SH-SY5Y nöroblastom hücrelerinde konsantrasyona ve zamana bağlı antiproliferatif aktivite göstermiştir. Sonuçlarımız, kompleksin (2), hem SH-SY5Y nöroblastom hücrelerine hem de WI-38 sağlıklı hücrelerine karşı doza ve zamana bağlı bir antiproliferatif aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca kompleksin (2), SH-SY5Y nöroblastom hücreleri ve WI-38 normal hücrelerinde liganda (1) göre daha yüksek antiproliferatif aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Kompleks (2), SH-SY5Y nöroblastom hücreleri için 24 ve 48 saat zaman noktalarında 4 kattan fazla seçicilik göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** SH-SY5Y, MTT, Antiproliferatif aktivite, N-heterosiklik karben, Gümüş

## INVESTIGATION on THE ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY OF CHLORO[1-(2-METHYL-2-PROPENYL)-3-(2-CHLOROBENZYL) BENZIMIDAZOLE-2-YLIDENE Ag(I) COMPOUND on SH-SY5Y NEUROBLASTOMA CELLS

### Extended Abstract

In this study, it has been investigated the antiproliferative activities of benzimidazole-based NHC ligand (1) and its silver(I) complex (2) having chloride. Both ligand (1) and complex (2) have been tested for their antiproliferative activity on SH-SY5Y neuroblastoma cells and WI-38 human healthy fibroblast cells for 24 h, 48 h and 72 h using the (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) assay. According to the experimental results, ligand (1) has not shown antiproliferative activity on WI-38 healthy cells in all-time points but has shown concentration- and time-dependent antiproliferative activity on SH-SY5Y neuroblastoma cells. Our results have shown that complex (2) has a dose and time-dependent antiproliferative activity against both SH-SY5Y neuroblastoma cells and WI-38 healthy cells. It has also been found that complex (2) has more antiproliferative activity than ligand (1) on SH-SY5Y neuroblastoma cells and WI-38 healthy cells. The IC<sub>50</sub> value of the ligand (1) towards the SH-SY5Y neuroblastoma cell line was calculated > 20, 8.90, and 4.28 µM for 24 h, 48 h, and 72 h, respectively. IC<sub>50</sub> values of ligand (1) against WI-38 normal lung fibroblast cell lines were calculated > 20 µM for 24, 48, and 72 hours. IC<sub>50</sub> values of the complex (2) against SH-SY5Y neuroblastoma and WI-38 normal lung fibroblast cell lines were found to be 3.80, 3.15, and 2.21 µM; and 16.9, 14.6, and 8.34 µM for 24 h, 48 h and 72 h, respectively. The selectivity index (SI) was determined from the ratio of the IC<sub>50</sub> value obtained from normal cells and IC<sub>50</sub> value for cancer cells. Selectivity indexes of ligand (1) and complex (2) were calculated as >1, > 2.24, and >4.67; 4.44, 4.63 and 3.77 for 24 h, 48 and 72 h, respectively. These results indicated that complex (2) has shown good selectivity (more than 4-fold) between SH-SY5Y neuroblastoma cells and normal cells for 24 h and 48 h incubation time.

**Key Words:** SH-SY5Y, MTT, Antiproliferative activity, N-heterocyclic carben, Silver

**\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):**

Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI; Sivas Cumhuriyet Üniversitesi,  
Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı, 58140, SİVAS

Geliş (Received) : 16.04.2020

Kabul (Accepted) : 14.10.2020

Basım (Published) : 31.12.2020

## 1. Giriş

Embriyonik gelişim sırasında, nöral krest hücreleri gelişmekte ve melanositik, duysal, enterik ve sempatik nöronlar da dahil olmak üzere birkaç farklı türe gelişmektedirler (Nakagawara vd., 2018). Ancak, embriyogenez sırasında nöral krest hücrelerinde meydana gelen mutasyonlar sonucunda, 'nöroblastom kök hücreleri' tarafından oluşturulan malign bir kanser türü olan nöroblastom gelişebilmektedir (Matthay vd., 2016). Nöroblastom, 4 yaşın altındaki çocukları etkileyen en sık tanımlanan nöroendokrin tümör olup 100.000 vakanın yaklaşık üçte birinde görülmektedir (Bernstein vd., 1992; Gutierrez vd., 2007). Bu oran, tüm pediatrik tümörlerin yaklaşık % 6 ila % 10'unu ve çocuklarda tümörle ilişkili ölümlerin ise % 15'ini oluşturmaktadır (Kim ve Chung, 2006). Nöroblastom vakalarında ortalama yaş 18 ay olup hastaların %90'ının 10 yaşın altında olduğu bildirilmiştir (Matthay vd., 2016). Nöroblastom, sempatik sinir sisteminin herhangi bir yerinde ortaya çıkabilen nöroendokrin tümör olmakla birlikte en yaygın olarak adrenal bezlerden birinde bulunmaktadır. Pirimer tümör bölgesi ve metastaz yaptığı alana bağlı olarak hastalığın fenotipi değişkenlik göstermektedir. Lenf düğümleri, kemik ve kemik iliğine daha sıklıkla, akciğer, karaciğer ve santral sinir sistemine ise daha az oranda metastaz yapmakta ve bu metastaz bölgeleri hem klinik semptomlar hem de sağkalım üzerinde önemli etken olmaktadır (DuBois vd., 1999). Tedavide hasta ve hastalığın durumuna göre cerrahi ile primer tümörün çıkarılması, otolog hema topoietik kök hücre nakli, radyoterapi ve kemoterapi gibi farklı yöntemler tercih edilebilmektedir. Tedavi sürecinde kemoterapötiklere karşı direnç gelişmesi ve tedavi sonrasında ise nüks sıklıkla karşılaşılan durumlardır. Bu durumların üstesinden gelebilmek için nöroblastom tedavisi için yeni tedavi stratejileri ve aday ilaç moleküllerinin geliştirilmesi önemini korumaktadır.

Kanser ülkemizdeki ve dünyada en büyük sağlık problemlerinden birisidir. Araştırmacılar, bu hastalığın tedavisi için yeni yöntemler bulmak, tabiatla doğal olarak var olan bitkisel tedavi edicileri keşfetmek veya yeni sentetik tedavi edici ilaçlar sentezlemek için çalışmalar yapmaktadırlar. N-heterosiklik karbenlerin metal kompleksleri (M-NHC), hidrojenasyon, hidroformilasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon ve C-C eşleme gibi önemli birçok organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaları yanında bazı biyolojik aktivitelerinden dolayı tıbbi kimyada yoğun olarak çalışılmaktadır (Şahin et vd., 2015; Bortenschlager vd., 2005; Gürbüz vd., 2015; Clavier vd., 2009; Betzer vd., 2016; Haque vd., 2014). Benzimidazol, ilaç keşfi ve tıbbi biyokimyada önemli bir yapı taşı olup farklı süstitüent içeren benzimidazol türevlerinin antikanser, antiproliferatif, antimikobakteriyel, antioksidan, antikolinesteraz, antibakteriyel ve antifungal gibi farklı biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir (Kumar vd., 2018; Rao vd., 2018; Alpan vd., 2017; Shi vd., 2019). Diğer metaller ile kıyaslandığında düşük toksiteye sahip olan gümüş ve türevi bileşiklerin yüksek biyolojik aktivitesinin, gümüş iyonlarının hastalıklı bölgeye yavaş salınımdan olduğu düşünülmektedir. Hem benzimidazolün hemde gümüşün yararlı biyolojik aktiviteleri nedeniyle; benzimidazol içeren gümüş-NHC komplekslerine olan ilgi artmaktadır (Achar vd., 2018; Kalinowska-Lis vd., 2016; Haque vd., 2015; Jakobsen vd., 2018).

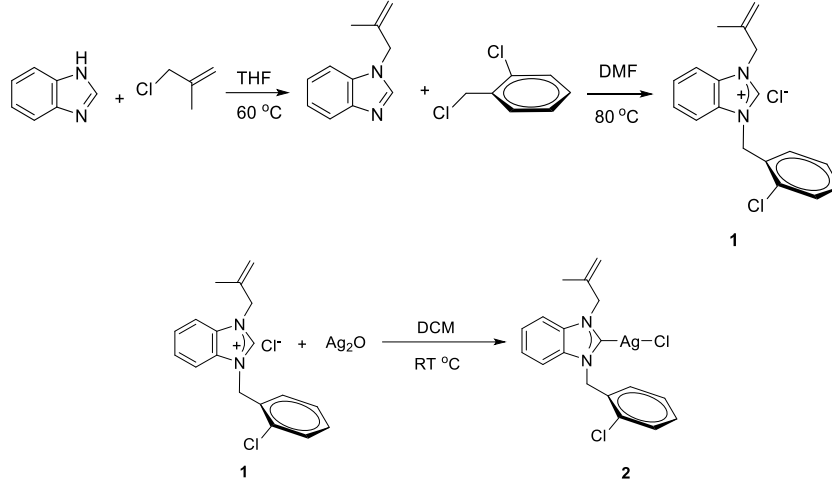
Çalışmamızda; benzimidazol içeren ligand (1) ve bu ligandın Ag(I) kompleksinin (2) SH-SY5Y nöroblastom hücreleri üzerine antiproliferatif aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca ligand (1) ve kompleksin (2) WI-38 normal insan akciğer fibroblast hücreleri üzerine antiproliferatif aktivitesi de çalışılarak ligand ve kompleksin nöroblastom hücreleri ve sağlıklı hücreler arasında olası seçici özelliği olup olmadığının araştırılması da amaçlanmıştır

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolyumklorür ligandı (1) ve Ag(I) Kompleksinin (2) sentezi

Ligand ve kompleks literatüre göre sentezlenmiştir (Şahin vd., 2019). Bir şilenk içinde hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.48 g, 20 mmol) üzerine THF (30 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (2.36 g, 20 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 2-metil-2-propenilklorür (1.82 g, 20 mmol) eklendi ve 60 °C'de 24 saat karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine DCM (50 mL) ilave edildi ve filtreden selit üzerinde süzüldü. Vakum altında önce DCM uzaklaştırıldı, kalan sıvı kısım ise damıtılarak sıvı halde N-(2-metil-2-propenil)benzimidazol (% 76, 2.62 g) elde edildi. N-(2-metil-2-propenil)benzimidazol (0.34 g, 2 mmol) ve 2-klorobenzilklorür (0.32 g, 2 mmol) DMF (5 mL) içinde 80 °C'de 24 saat karıştırıldı. Soğutulan çözelti üzerine Et<sub>2</sub>O eklendi ve çöken beyaz katı filtreden süzüldü. Elde edilen [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolyumklorür (1) ligandı birkaç defa Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolyumklorür (1) (0.30 g, 1 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.12 g, 0.5 mmol) DCM (30 mL) içerisinde 2 gün oda sıcaklığında alüminyum folyoya sarılı olarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı selit üzerinden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham

ürün DCM/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi ve kloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**2**) kompleksi elde edildi.



Şema 1. NHC ligandının (**1**) ve Ag-NHC kompleksinin (**2**) sentezi

## 2.2. Antiproliferatif Aktivite

SH-SY5Y insan nöroblastom hücre hattı (ATCC® CRL-2266™) ve WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücre hattı WI-38 (ATCC® CCL-75™) (Manassas, VA, USA)'dan, Dulbecco's modified Eagle media (DMEM), Fetal bovine serum (FBS), antibiyotik çözeltisi, tripsin/EDTA, MTT ve DMSO Sigma-Aldrich den ticari olarak satın alınmıştır.

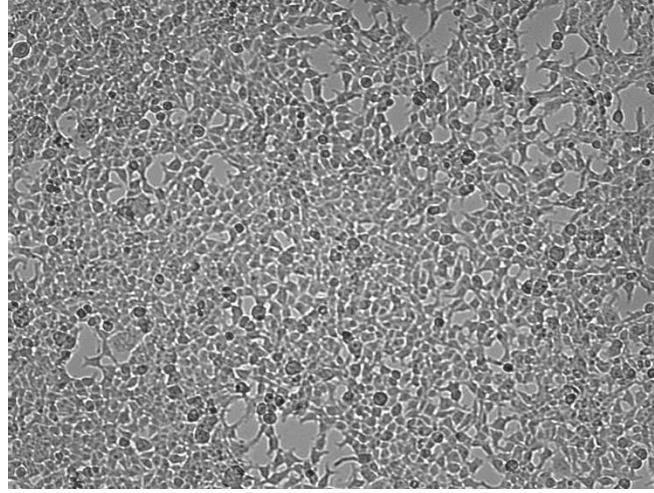
Ligand (**1**) ve kompleksin (**2**) SH-SY5Y ve WI-38 hücre hatları üzerine antiproliferatif aktiviteleri MTT ölçümüyle belirlendi (Skehan vd., 1990). Üstel olarak büyüyen SH-SY5Y ve WI-38 hücreleri pasajlandı. Hücreler, 1x10<sup>5</sup> hücre/mL olacak şekilde 96-kuyulu plakalara ekildi ve hücrelerin plakalara tutunmaları için 24 saat inkübe edildi. 24 saatin bitiminde, hücrelere bileşiklerin farklı derişimleri (1–20 µM, DMSO içerisinde çözölen), uygulandı ve 5% CO<sub>2</sub> içeren 37°C inkübatörde 24, 48 ve 72 saat inkübe edildi. Kontrol kuyucuklarına DMSO (% 0.5 v/v) eklendi. 24, 48 ve 72 saatin sonunda MTT ölçümü yapıldı. MTT çözeltisinden (5 mg/mL, PBS içerisinde) herbir kuyucuğa 10 µL eklendi ve hücreler, 5% CO<sub>2</sub> içeren 37°C'de 2 saat inkübe edildi. Besiyeri ve MTT aspire edildikten sonra 100 µL DMSO eklendi, 15 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırıcı üzerinde inkübe edildi ve 570 nm dalga boyunda örneklerin absorbansları alındı. Herbir bileşik için bu ölçümler 9 tekrarlı olarak yapıldı (n=9).

## 2.3. İstatistik

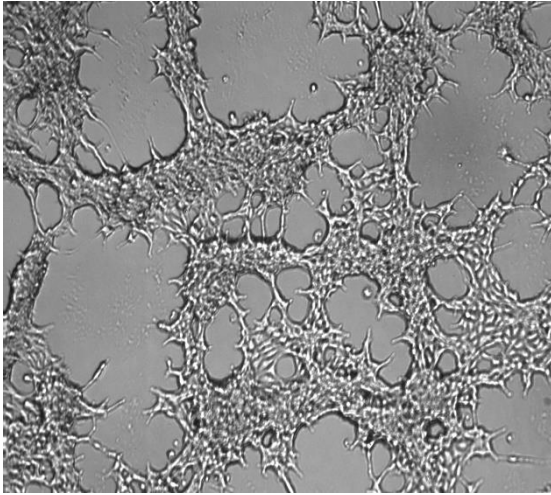
IC<sub>50</sub> değerlerinin saptanması ve istatistiksel analizler GraphPad Prism7 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA) paket programı kullanılarak gerçekleştirildi. Gruplar arasındaki farklılıkların belirlenmesinde One Way ANOVA ve çoklu karşılaştırmalarda Dunnett's multiple comparison test kullanıldı. Nicel veriler, ortalama ± standart hata ortalaması (Ort. ± SEM) olarak verildi ve anlamlılık için; \*p<0.05, \*\*p<0.005, \*\*\*p<0.0005, \*\*\*\*p<0.0001 kabul edildi.

## 3. Bulgular

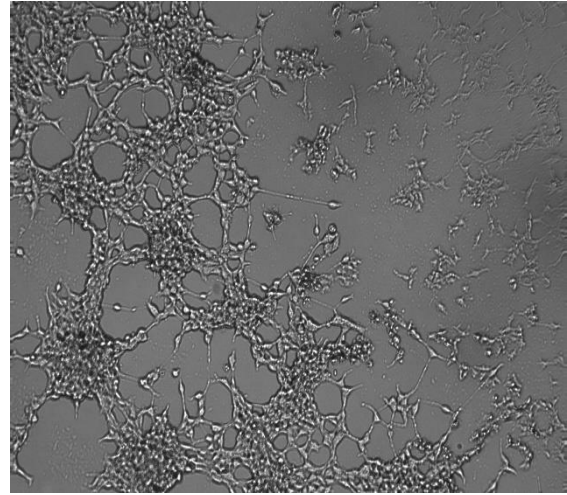
Ligand (**1**) ve kompleksin (**2**) SH-SY5Y nöroblastom ve WI-38 normal akciğer fibroblast hücre morfolojileri üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla, hücrelere ligand (**1**) ve kompleks (**2**) uygulamasından 72 saat sonra gerçek zamanlı hücre görüntüleme cihazı ile alınan görüntüleri Şekil 1. ve Şekil 2.'de verilmiştir. Kontrol hücrelerine bileşiklerin çözölmesinde kullanılan DMSO (% 0.5 v/v) eklenmiştir. SH-SY5Y nöroblastom hücre hattına farklı derişimlerde ligand (**1**) ve kompleks (**2**) uygulanmasından 72 saat sonra kontrolle karşılaştırıldığında hücre canlılığında önemli azalış gözlenmiştir (Şekil 1. ve Şekil 2.). Kompleks (**2**) uygulanan SH-SY5Y insan nöroblastom hücre canlılığındaki azalmanın, ligand (**1**) uygulamasına göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.



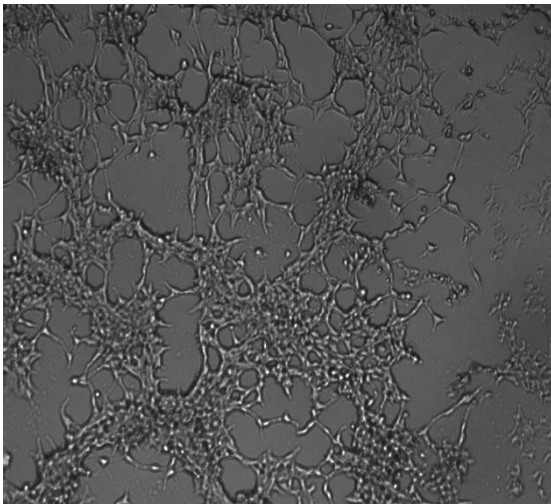
(a)



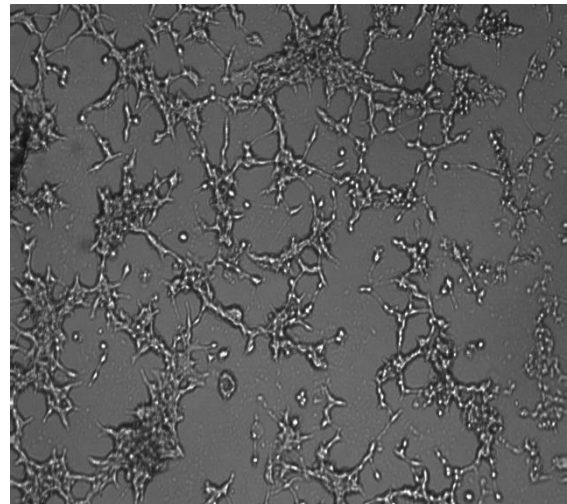
(b)



(c)

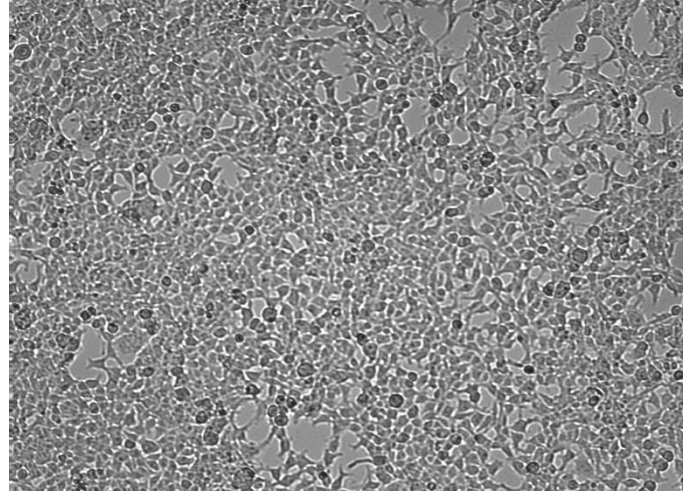


(d)

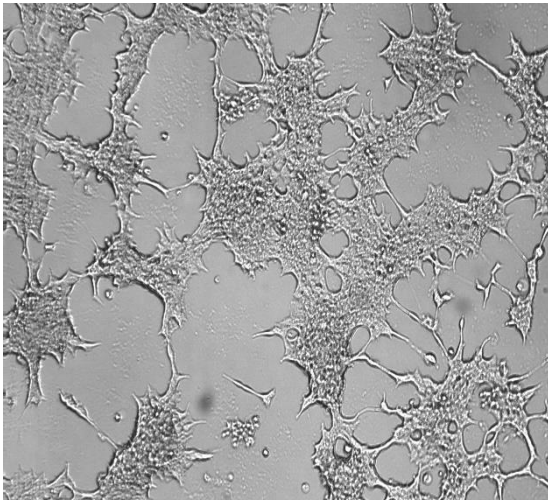


(e)

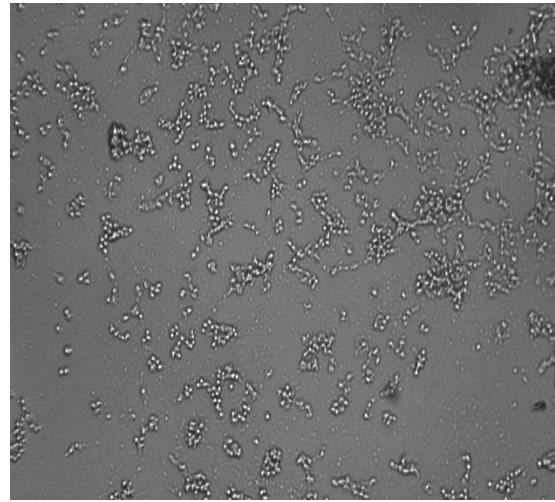
Şekil 1. [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolyum klorür ligandının (1) SH-SY5Y nöroblastom hücreleri üzerine etkisi (72 saat) (a) Kontrol (b) 1 µM (c) 5 µM, (d) 10 µM, (e) 20 µM



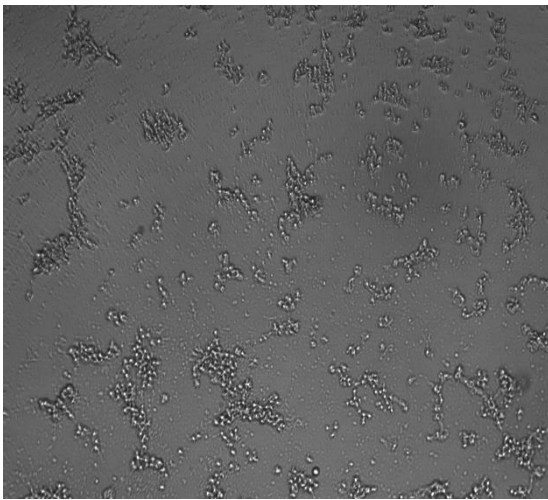
(a)



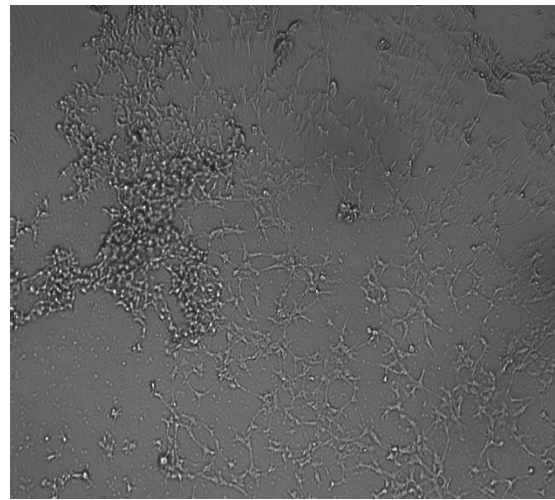
(b)



(c)



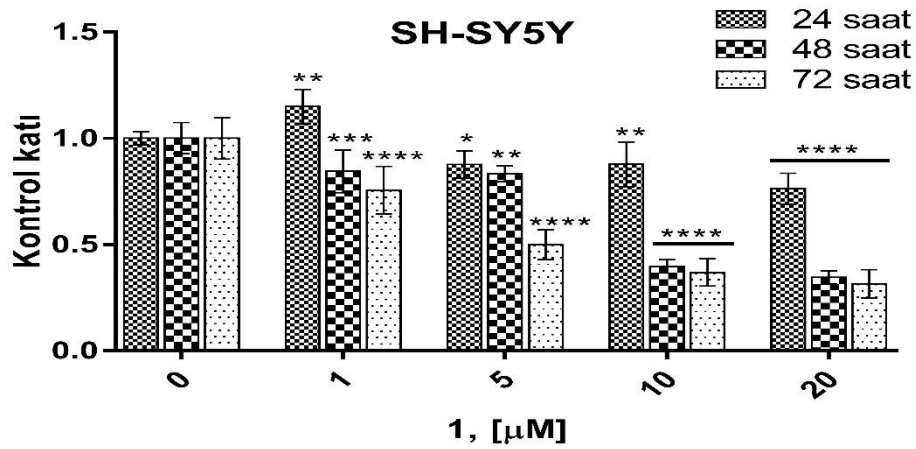
(d)



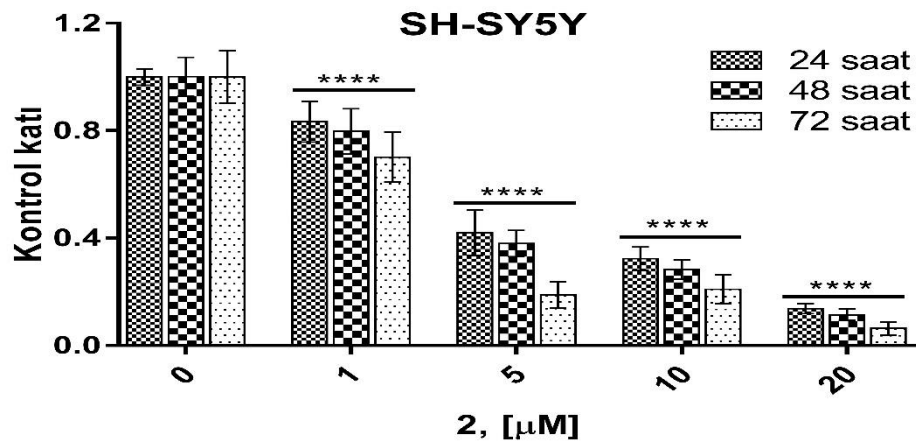
(e)

Şekil 2. Kloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden]Ag(I) kompleksinin (2) SH-SY5Y nöroblastom hücreleri üzerine etkisi (72 saat) (a) Kontrol (b) 1 µM (c) 5 µM, (d) 10 µM, (e) 20 µM

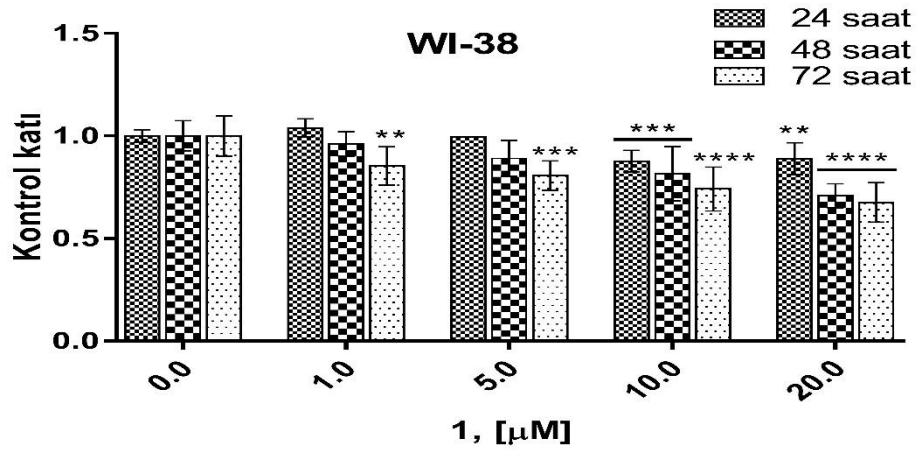
Bileşiklerin SH-SY5Y insan nöroblastom ve WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücreleri üzerine antiproliferatif aktivitesi MTT yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3 - Şekil 6). MTT antikanser aktivitesi değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi olup, mitokondrial aktivitesi devam eden canlı hücrelerin belirlenmesini sağlamaktadır. Şekil 3. ve Şekil 5.'de; x eksenini ligand (1) derişimlerini, y eksenini ise kanser ve sağlıklı hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. Ligand (1) derişimindeki artışla ve zamanla birlikte Şekil 3. ve Şekil 5.'de sırasıyla SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri ve WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücre canlılıklarında azalma gözlenmiştir. Benzer olarak Şekil 4. ve Şekil 6.'da x eksenini kompleks (2) derişimlerini, y eksenini ise SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri ve WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. Kompleks (2) derişimindeki ve uygulama süresindeki artışla paralel olarak SH-SY5Y insan nöroblastom hücrelerinin (Şekil 4.) ve WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücrelerinin (Şekil 6.) canlılık oranlarında azalma gözlenmiştir. Hem ligand (1) hem de kompleks (2) uygulaması sonucunda gözlenen hücre canlılık oranları karşılaştırıldığında; kompleksin (2), SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri üzerinde liganda (1) göre daha yüksek hücre ölüm oranlarına neden olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple kompleksin (2), liganda (1) göre daha yüksek antiproliferatif aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır.



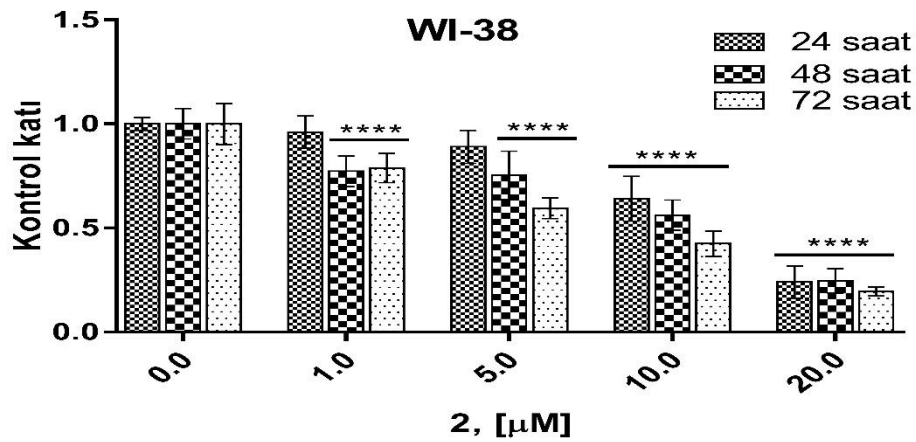
Şekil 3. [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolium klorür ligandının (1) SH-SY5Y nöroblastom hücre hattı üzerine sitotoksik etkisi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmıştır (n=9) ve sonuçlar  $\pm$ SEM verilmiştir. (\* $p$ <0.05, \*\* $p$ <0.005, \*\*\* $p$ <0.0005, \*\*\*\* $p$ <0.0001)



Şekil 4. Kloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden]Ag(I) kompleksinin (2) SH-SY5Y nöroblastom hücre hattı üzerine sitotoksik etkisi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmıştır (n=9) ve sonuçlar  $\pm$ SEM verilmiştir. (\*\*\*\* $p$ <0.0001)



Şekil 5. [1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-klorobenzil)benzimidazolyum klorür ligandının (1) WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücre hattı üzerine sitotoksik etkisi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmıştır (n=9) ve sonuçlar  $\pm$ SEM verilmiştir. (\*\*p<0.005, \*\*\*p<0.0005, \*\*\*\*p<0.0001)



Şekil 6. Kloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]Ag(I) kompleksinin (2) WI-38 normal akciğer fibroblast hücre hattı üzerine sitotoksik etkisi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmıştır (n=9) ve sonuçlar  $\pm$ SEM verilmiştir. (\*\*\*\*p<0.0001)

Şekil 3 – Şekil 6. 'dan yararlanılarak, ligand (1) ve kompleksin (2) SH-SY5Y nöroblastom ve WI-38 normal akciğer fibroblast hücrelerinin %50'sini öldürdükleri derişim değerleri (IC<sub>50</sub>) saptanmıştır (Tablo 1.).

Tablo 1. Ligand (1) ve Ag(I)kompleksinin (2) SH-SY5Y nöroblastom ve WI-38 normal akciğer fibroblast hücre hatları için 24 saat, 48 saat ve 72 saat IC<sub>50</sub> değerleri

	IC <sub>50</sub> µM <sup>a</sup>				
	SH-SY5Y			WI-38 <sup>b</sup>	
	1	2	5- Fluorourasil	1	2
<b>24 saat</b>	>20	3.80 ± 0.13	42.1 ± 8.72 <sup>(Mundy vd., 2010)</sup>	>20	16.9 ± 1.11
<b>48 saat</b>	8.90 ± 0.30	3.15 ± 0.12	11.9 ± 1.10 <sup>(Ge vd., 2017)</sup>	>20	14.6 ± 0.32
<b>72 saat</b>	4.28 ± 0.23	2.21 ± 1.12	3.26 ± 0.46 <sup>(Yu vd., 2016)</sup>	>20	8.34 ± 0.54

<sup>a</sup>24, 48 ve 72 saat için hesaplanan IC<sub>50</sub> derişimlerini ifade etmektedir ve sonuçlar  $\pm$  SEM olarak verilmiştir (n=9), Deneysel kısımda anlatılan MTT testi ile belirlenmiştir, <sup>b</sup>normal hücre



Ligandın (1) SH-SY5Y nöroblastom hücre hattında 24 saat için  $IC_{50}$  değeri  $>20 \mu M$ , 48 saat ve 72 saat için sırasıyla 8.90 ve  $4.28 \mu M$  olarak hesaplanmıştır. WI-38 normal akciğer fibroblast hücre hatlarına karşı 24, 48 ve 72 saat için ligandın (1)  $IC_{50}$  değerleri;  $>20 \mu M$  olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Kompleksin (2) SH-SY5Y nöroblastom hücresi hücre hattına karşı 24, 48 ve 72 saat için  $IC_{50}$  değerleri sırasıyla; 3.80, 3.15 ve  $2.21 \mu M$  olarak saptanırken; WI-38 normal akciğer fibroblast hücre hattına karşı 24, 48 ve 72 saat için  $IC_{50}$  değerleri sırasıyla; 16.9, 14.6 ve  $8.34 \mu M$  olarak hesaplanmıştır (Tablo 1).

Kompleksin (2) SH-SY5Y hücre hattı için hesaplanan  $IC_{50}$  değerleri, yani nöroblastom hücrelerinin %50'sinin ölmesi için gerekli derişimleri zamanla düşmektedir. Düşük  $IC_{50}$  değeri yüksek antikanser aktiviteye işaret etmektedir. Kompleksin (2), SH-SY5Y nöroblastom hücrelerine karşı 24, 48 ve 72 saat için sahip olduğu  $IC_{50}$  değerleri WI-38 normal akciğer fibroblast hücreleri için hesaplanan  $IC_{50}$  değerinden daha küçüktür. Bu nedenle kompleks (2), SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri göre daha yüksek antiproliferatif aktivite göstermiştir. Kemoterapötik ilaçların en önemli yan etkilerinden birisi, kanserli hücrelerle birlikte sağlıklı hücreleri de öldürmesidir. Bu nedenle ligand ve kompleks, normal fetal akciğer fibroblast hücre (WI-38) hattına uygulanarak, bileşiklerin sağlıklı hücreler üzerine etkileri ve seçicilik indeksleri hesaplanmıştır. Ligand (1), uygulamasından 24, 48 ve 72 saat sonra seçicilik indeksleri sırasıyla;  $>1$ ,  $>2.24$  ve  $>4.67$  olarak hesaplanırken, kompleks (2), uygulaması seçicilik indeksleri sırasıyla; 4.44, 4.63 ve 3.77 olarak belirlenmiştir. İlaç adayı moleküllerde tercih edilen bir diğer özellik ise hali hazırda kullanılan kemoterapötik ilaçlarla karşılaştırılabilir sitotoksik aktiviteye sahip olmalarıdır. Ligand ve kompleksin aktivitesi kemoterapötik bir ajan olan 5-fluorourasil (5-FU) ile karşılaştırıldığında 24 saat (Mundy vd., 2010) 48 saat (Ge vd., 2017) ve 72 saat (Yu vd., 2016) uygulama zamanları için sırasıyla 11, 3.77 ve 1.47 kat daha yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

#### 4. Tartışma

Farklı metalleri içeren metal-NHC kompleksleri, ekonomik kullanımlarıyla birlikte sahip oldukları antikanser aktiviteleri nedeniyle oldukça yaygın olarak çalışılan bileşik sınıfları arasında yer almaktadırlar (Aher vd., 2014). Gümüş-NHC komplekslerinin HCT 116, HL 60, Caki-1, OVCAR-3, MB157, MCF-7 gibi bir dizi insan kanser hücresi üzerinde önemli antikanser aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir (Kankala vd., 2019). H-u vd., (2017) Cu (II)-benzimidazol yapısına dört farklı ligand bağlayarak dört adet yeni kompleks sentezlemiş ve antikanser aktivitelerini MCF7, EC109, SH-SY5Y ve QBC939 kanser hücreleri üzerinde araştırmışlardır. Cu-(II)-benzimidazol yapısına bağlanan ligand içeriğinde brom (Br) bulunduran kompleksin 24, 48 ve 72 saat sonra SH-SY5Y için  $IC_{50}$  değerleri sırasıyla  $15.98 \pm 0.36$ ,  $10.83 \pm 0.30$  ve  $8.25 \pm 0.23 \mu M$  olarak bulunmuştur (Hu vd., 2017). Çalışmamızda kullanılan kompleksin SH-SY5Y hücreleri için  $IC_{50}$  değerlerinin her üç uygulama zamanı için Hu vd., tarafından sentezlenen bileşikten daha küçük olduğu, yani SH-SY5Y hücreleri üzerinde daha yüksek antikanser aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Başka bir çalışmada benzimidazol ligandı içeren üç adet yeni gümüş (I) -NHC kompleksi sentezlenerek *in-vitro* antikanser aktiviteleri insan kolorektal kanseri (HCT 116), meme kanseri (MCF-7) ve eritromiyeloblastoid lösemi (K-562) hücre hatları üzerinde 48 saat uygulama zamanı için incelenmiştir (Atif vd., 2020). Bileşiklerin  $IC_{50}$  değerleri K-562 ve HCT-116 kanser hücrelerinde  $0.31-17.9 \mu M$  aralığında, MCF-7 kanser hücrelerinde ise  $15.1-35.2 \mu M$  aralığında olduğu bildirilmiştir. Çalışma bulgularında her üç ligandında Ag komplekslerine göre daha düşük antikanser aktiviteye sahip oldukları belirtilmiştir. Çalışmamızda da benzer sonuçlar elde edilmiş olup ligandın, Ag kompleksinden daha düşük antikanser aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Fabbrini vd., (2019) tarafından yapılan bir başka çalışmada iki adet antrasen yapısı içeren Ag(I) NHC kompleksi sentezlenmiş ve *in-vitro* antikanser aktivitesi insan SH-SY5Y nöroblastom hücrelerine üzerinde 24 saat uygulama zamanı için araştırılmıştır. Kompleksin 24 saat uygulama zamanı için  $IC_{50}$  değeri  $1.059 \pm 0.042 \mu M$  olarak bildirilmiş olup çalışmamızda kullanılan kompleksin  $IC_{50}$  değerinden 3.60 kat daha küçüktür. Bu nedenle kompleksin *in-vitro* antikanser aktivitesi çalışmamızda kullanılan kompleksten 3.60 kat daha yüksektir. Ligandın (1) MCF-7, MDA-MB-231 meme kanser hücreleri ve DU-145 prostat kanser hücreleri için  $IC_{50}$  derişim aralıkları sırasıyla;  $>20 - 16.9 \pm 0.21$ ,  $>20 - 18.8 \pm 0.17$  ve  $>20 - 6.02 \pm 0.10 \mu M$  aralıklarında değiştiği, kompleksin (2) MCF-7, MDA-MB-231 meme kanser hücreleri ve DU-145 prostat kanser hücreleri için  $IC_{50}$  derişim aralıklarının ise sırasıyla;  $3.25 \pm 0.28 - <1$ ,  $7.58 \pm 0.23 - <1$  ve  $8.03 \pm 0.17 - 1.15 \pm 0.35 \mu M$  aralıklarında değiştiği bildirilmiştir (Şahin vd., 2019).

Çalışma sonuçları, sentezlenen komplekslerin *in-vitro* antikanser aktivitelerinin bileşiği oluşturan grupların kimyasal yapılarına, kompleksin içerdiği metal iyonuna, uygulama zamanına ve çalışılan kanser türüne bağlı olarak değişmekte olduğuna işaret etmektedir. Bileşiğin yapısında yer alan metal iyonu da biyolojik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Yeni sentezlenen bileşik, bir kanser türünde aktivite göstermezken başka bir kanser türünde oldukça önemli antikanser aktiviteye sahip olabilmektedir. Bu nedenle antikanser aktivite çalışmalarında farklı kanser türleri ile çalışılarak bileşiğin hangi kanser türünde en yüksek aktiviteye sahip olduğu tesbit edilmeli ve daha sonra zaman bağlı olası aktivite değişimi araştırılmalıdır.

## 5. Sonuç

Çalışmamızda; benzimidazol içeren ligand (1) ve bu ligandın Ag(I) kompleksinin (2) SH-SY5Y nöroblastom hücreleri üzerine antiproliferatif aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca ligand (1) ve kompleksin (2) WI-38 normal insan akciğer fibroblast hücreleri üzerine antiproliferatif aktivitesi de çalışılarak ligand (1) ve kompleksin (2) nöroblastom hücreleri ve sağlıklı hücreler arasında seçici özellik gösterip göstermeyeceği de araştırılmıştır. SH-SY5Y insan nöroblastom hücre hattına ligand (1) ve kompleksin (2) farklı derişimlerinin uygulanmasından 72 saat sonra kontrolle karşılaştırıldığında hücre canlılığında önemli azalış belirlenmiştir. SH-SY5Y insan nöroblastom hücrelerine kompleks (2) uygulamasının, ligand (1) uygulamasına göre daha yüksek hücre ölüm oranlarına neden olduğu saptanmıştır. Düşük IC<sub>50</sub> değeri yüksek antiproliferatif aktiviteyi göstermektedir. Deney sonuçlarına göre; kompleksin (2), SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri için 24, 48 ve 72 saat zaman noktalarında ligandan (1) daha küçük IC<sub>50</sub> değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri üzerine kompleksin (2) liganda (1) göre daha yüksek antiproliferatif aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, kompleksin (2), WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücreleri için gözlenen IC<sub>50</sub> değerleri SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri için gözlenen IC<sub>50</sub> değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle kompleks (2), 24, 48 ve 72 saat uygulama zamanlarında WI-38 insan normal akciğer fibroblast hücrelerine, SH-SY5Y insan nöroblastom hücrelerine göre daha düşük antiproliferatif aktivite göstermiştir. Kompleks (2), uygulamasından 24, 48 ve 72 saat sonra seçicilik indeksleri 4.44, 4.63 ve 3.77 olarak belirlenmiştir.

## Teşekkür

Antiproliferatif aktivite deneyleri Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (CÜTAM)'da yapılmıştır.

## Kaynaklar

1. Achar G., Shahini C.R., Patil S.A., Malecki J. G., Pan S.H., Lan A., Chen X.R. & Budagumpi S. (2018). Sterically modulated silver(I) complexes of coumarin substituted benzimidazol-2-ylidenes: Synthesis, crystal structures and evaluation of their antimicrobial and antilung cancer potentials. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 183: 43-57.
2. Aher S.B., Muskawar P.N., Thenmozhi K. & Bhagat P.R. (2014). Recent developments of metal N-heterocyclic carbenes as anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 81: 408-419.
3. Alpan A.S., Sarıkaya G., Çoban G., Parlar S., Armagan G. & Alptüzün V. (2017). Mannich-Benzimidazole Derivatives as Antioxidant and Anticholinesterase Inhibitors: Synthesis, Biological Evaluations, and Molecular Docking Study. *Arch Pharm (Weinheim)*, 350(7), e1600351. doi: 10.1002/ardp.201600351.
4. Atif M., Bhatti H.N., Haque R.A., Iqbal M.A., Ahamed Khadeer M.B. & Majid A.M.S.A. (2020). Synthesis, Structure, and Anticancer Activity of Symmetrical and Non-symmetrical Silver(I)-N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, doi: 10.1007/s12010-019-03186-9. Online ahead of print.
5. Bernstein M. L., Leclerc J.M., Bunin G., Brisson L., Robison L., Shuster J., Byrne T., Gregory D., Hill G. & Dougherty G. (1992). A population-based study of neuroblastoma incidence, survival, and mortality in North America. *Journal of Clinical Oncology*, 10: 323-329.

6. **Betzer J.F., Nuter F., Chtchigrovsky M., Hamon F., Kellermann G., Ali S. & Teulade-Fichou M.P. (2016).** Linking of Antitumor trans NHC-Pt (II) Complexes to G-Quadruplex DNA Ligand for Telomeric Targeting. *Bioconjugate chemistry*, 27(6), 1456-1470.
7. **Bortenschlager, M., Schütz, J., von Preysing, D., Nuyken, O., Herrmann, W.A. & Weberskirch, R. (2005).** Rhodium–NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(24), 6233-6237.
8. **Clavier H., Urbina-Blanco C.A. & Nolan S.P. (2009).** Indenylidene ruthenium complex bearing a sterically demanding NHC ligand: an efficient catalyst for olefin metathesis at room temperature. *Organometallics*, 28(9), 2848-2854.
9. **DuBois S.G., Kalika Y., Lukens J.N., Brodeur G.M., Seeger R.C., Atkinson J.B., Haase G.M., Black C. T., Perez C., Shimada H., Gerbing R., Stram D.O. & Matthey K.K. (1999).** Metastatic sites in stage IV and IVS neuroblastoma correlate with age, tumor biology, and survival. *Journal of Pediatric Hematology/Oncology*, 21(3), 181-9.
10. **Fabbrini M.G., Cirri D., Pratesi A., Ciofi L., Marzo T., Guerri A., Nistri S., Dell'Accio A., Gamberi T., Severi M., Bencini A. & Messori L. (2019).** A Fluorescent Silver(I) Carbene Complex with Anticancer Properties: Synthesis, Characterization, and Biological Studies. *ChemMedChem*. 14(1), 182-188.
11. **Ge B.C., Feng H.F., Cheng Y.F., Wang H.T., Xi B.M., Yang X.M., Xu J.P. & Zhou Z.Z. (2017).** Design, synthesis and biological evaluation of substituted aminopyridazin-3(2H)-ones as G0/G1-phase arresting agents with apoptosis-inducing activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 141: 440-445.
12. **Gutierrez J.C., Fischer A.C., Sola J.E., Perez E.A. & Koniaris L.G. (2007).** Markedly improving survival of neuroblastoma: a 30-year analysis of 1,646 patients. *Pediatric Surgery International*, 23: 637–646.
13. **Gürbüz N., Karaca E.Ö., Özdemir İ. & Cetinkaya B. (2015).** Cross coupling reactions catalyzed by (NHC) Pd (II) complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(6), 1115-1157
14. **Haque R.A., Choo S.Y., Budagumpi S., Iqbal M.A. & Al-Ashraf Abdullah A. (2015).** Silver(I) complexes of mono- and bidentate N-heterocyclic carbene ligands: synthesis, crystal structures, and in vitro antibacterial and anticancer studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 90: 82-92.
15. **Hu J., Guo Y., Zhao, J & Zhang J. (2017).** In vitro antitumor activity of novel benzimidazole-based Cu(II) complexes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 25: 5733–5742
16. **Jakobsen V., Viganor L., Blanco-Fernández A., Howe O., Devereux M., McKenzie C.J. & McKee V. (2018).** Tetrameric and polymeric silver complexes of the omeprazole scaffold; synthesis, structure, in vitro and in vivo antimicrobial activities and DNA interaction. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 186: 317-328.
17. **Kalinowska-Lis U., Felczak A., Chęcińska L., Szablowska-Gadomska I., Patyna E., Małecki M., Lisowska K. & Ochocki J. (2016).** Antibacterial Activity and Cytotoxicity of Silver(I) Complexes of Pyridine and (Benz)Imidazole Derivatives. X-ray Crystal Structure of [Ag(2,6-di(CH<sub>2</sub>OH)py)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>. *Molecules*, 21(2), 87.
18. **Kankala S., Thota N., Björkling F., Taylor M.K., Vadde R. & Balusu R. (2019).** Silver carbene complexes: An emerging class of anticancer agents. *Drug Development Research*, 80(2), 188–199.
19. **Kim S. & Chung D.H. (2006).** Pediatric solid malignancies: neuroblastoma and Wilms' tumor. *Surgical Clinics of North America*, 86: 469–487. xi.
20. **Kumar A., Banerjee S., Roy P., Sondhi S.M. & Sharma A. (2018).** Solvent-free synthesis and anticancer activity evaluation of benzimidazole and perimidine derivatives. *Molecular Diversity*, 22(1), 113-127.
21. **Matthey K.K., Maris J.M., Schleiermacher G., Nakagawara A., Mackall C.L., Diller L. & Weiss W.A. (2016).** Neuroblastoma. *Nature Reviews Disease Primers*, 2: 16078.
22. **Mundy W.R., Radio N.M. & Freudenrich T.M., (2010).** Neuronal models for evaluation of proliferation in vitro using high content screening. *Toxicology*. 270(2-3), 121-130.
23. **Nakagawara A., Li Y., Izumi H., Muramori K., Inada H. & Nishi M. (2018).** Neuroblastoma. *Japanese Journal of Clinical Oncology*, 48(3), 214-241.
24. **Rao Y.J., Sowjanya T., Thirupathi G., Murthy N.Y.S. & Kotapalli S.S. (2018).** Synthesis and biological evaluation of novel flavone/triazole/benzimidazole hybrids and flavone/isoxazole-annulated heterocycles as antiproliferative and antimycobacterial agents. *Molecular Diversity*, 22(4), 803-814.

25. **Shi Y., Jiang K., Zheng R., Fu J., Yan L., Gu Q., Zhang Y., & Lin F. (2019).** Design, Microwave-Assisted Synthesis and in Vitro Antibacterial and Antifungal Activity of 2,5-Disubstituted Benzimidazole. *Chemistry & Biodiversity* 16(3), e1800510. doi: 10.1002/cbdv.201800510.
26. **Skehan P., Storeng R., Scudiero D., Monks A., McMahon J., Vistica D., Warren J.T., Bokesch H., Kenney S. & Boyd, M.R. (1990).** New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *Journal of the National Cancer Institute*, 82(13), 1107-1112.
27. **Şahin N., Şahin-Bölükbaşı S. & Marsan H. (2019).** Synthesis and antitumor activity of new silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(22-24), 3602-3613.
28. **Şahin N., Demir S. & Özdemir İ. (2015).** Transfer hydrogenation of ketones in the presence of half sandwich ruthenium (II) complexes bearing imidazoline and benzimidazole ligand. *ARKIVOC*, ii, 20-33.
29. **Yu B., Qi P.P., Shi X.J., Huang R., Guo H., Zheng Y.C., Yu D.Q. & Liu, H.M. (2016).** Efficient synthesis of new antiproliferative steroidal hybrids using the molecular hybridization approach. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 117: 241-255.

# A PLAY AND WIN GAME APPROACH FOR DETERMINATION OF STRATEGIES USED IN GAME THEORY

İrem Soyakça<sup>1</sup>, Volkan Aksoy<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Trakya University, Institute of Natural Sciences, Balkan Campus, 22030, EDİRNE

<sup>2</sup> Trakya University, Faculty of Sciences, Department of Biology, Balkan Campus, 22030, EDİRNE

## Abstract

In the present study, voluntary people of different age groups consisted of children, youngs, adults and olds were asked to play a simple play-and-win game and the results of the games were analyzed to reveal how they behaved in the games to maximize their winning performances. The games were played in two different forms to represent one-shot Prisoner's Dilemma (PD) and iterated Prisoner's Dilemma (IPD). The results showed that age groups in IPD game did not differ from each other in the numbers of games won. On the other hand, gender differences were significant in the children and young groups. Males in children group and females of the youngs group were better in winning a game. In the PD game, the age groups and the genders in these age groups did not differ from each other in the numbers of games won. The evaluation of behaviors of players in general showed that a TIT-FOR-TAT strategy was used by players in combination with pure cooperation to maximize their winnings. We conclude, based on the overall results that cooperation may be the optimal strategy for individual and group success for establishment and maintenance of social dynamics and relationships.

**Key Words:** Prisoner's Dilemma, Game Theory, Cooperation, Altruism

## 1. Introduction

Behaviours within the scope of helping are frequently observed in nature and can be pronounced as unilateral helping or altruism where the helpers reduce their direct fitness and as mutual helping or cooperation within species and mutualism between species where partners increase their direct fitness (Bshary, 2010). The cooperative and altruistic behaviors in animals have long been a puzzle for evolutionary biologist (Dugatkin, 2002; Clutton-Brock, 2009). Such behaviours displayed typically by the sterile worker castes in social insects were considered fatal by Darwin (1859) for his theory of natural selection and the central theoretical problem by Wilson (1975) for Sociobiology. The cooperative behaviours between kin (related individuals) can be explained by the kin selection theory but cooperation between unrelated individuals remains a problem and the evolutionary mechanisms that maintain it are still debated. However, reciprocal altruism can be used to understand the logic of the latter case where resource or service exchange among individuals produces a cost but is paid by subsequent benefits by assistance received bilaterally from the partners (Trivers, 1971). Cooperation, in some cases, generates immediate synergistic benefits for the individuals in cooperation and these benefits can exceed the costs of providing assistance as in the 'public goods' games of economists (Bowles and Gintis, 2003; Brown and Vincent, 2008).

Social evolution theory, ecological modeling and evolutionary game theory constitute the three approaches to explain cooperative based behaviours in animals and among them evolutionary game theory provides a good basis for studies on cooperation among unrelated individual (Smith and Price, 1973). Axelrod (1984) used the game theory to explain how cooperation could emerge using the well-known two player games called social dilemmas of which the most widely studied one is the Prisoner's Dilemma (PD). The PD was followed by other game theoretical approaches to explain mechanisms through which cooperation can emerge and be maintained in different settings. The PD is simply based on the assumption that police caughts two people suspected of having committed a joint crime by police and confine them into different rooms, without the possibility to communicate (see Bravetti and Padilla, 2018). Then the police offer each suspect the possibility to confess the crime and defect his partner in exchange for a reduced sentence. In this case, there are 4 different possibilities for the acts of the suspects in response to the offer. If only one suspect defects (not cooperates), the other will get the full sentence but if they defect, both will have the sentence reduced. On the other hand, if they cooperate between themselves and do not confess, then they will immediately given their freedom. The situation can be exemplified in the payoff matrix in Fig. 1.

### \*Corresponding Author:

Volkan AKSOY, Trakya University, Faculty of Sciences, Department of Biology,  
Balkan Campus, 22030, Edirne-Turkey.

Received : 10.07.2020  
Accepted : 20.10.2020  
Published : 31.12.2020

		Suspect 1	
		C	D
Suspect 2	C	R	S
	D	T	P

Figure 1. The pay-off matrix in a PD game. C: cooperation, D: defection, R: reward for cooperation, S; the sucker's payoff in cooperation of suspect 1, T; temptation to defect and P: punishment for defection ( $T > R > P > S$ ).

The matrix above clearly shows that, although the best strategy for each suspect is to defect irrespective of what the other suspect does,  $P$  is less than  $R$  points of collaboration. If both suspects choose to cooperate, then  $R$  will be a higher payoff than mutual defection. However, cooperation is not the safe strategy to choose because a cooperator can be easily exploited by a defector, making each player to behave to maximize their individual payoffs. This scenario is best applied for encounters of two individuals only for once. However, there also exist cases for individuals that have the opportunity to meet again in the future and such cases are termed as Iterated PD (IPD). The IPD allows researchers to understand the basic truths about social behaviour and how cooperation between entities is established and evolves (Mathieu and Delahaya, 2017).

Axelrod and Hamilton (1981) found that if the probability of meeting a given partner in the future was above some critical threshold, although an *always defect* strategy is successful, another strategy called TIT FOR TAT (TFT) which is a conditionally cooperative strategy is a robust solution in IPD. Some other efficient strategies also exist in addition to TFT in IPD cases (Delahaye et al., 2000; O'Riordan, 2000; Li et al., 2011; Press and Dyson, 2012; LI and Kendall, 2013). Cooperation and defection are the two components of all social dilemmas (Dawes, 1980). Experimental evidence showed that players of PD or public good games indeed did not consider the payoffs but placed emphasis on cooperative moves in a bilateral manner, leading a tendency for each individual to be more cooperative in response to increasing rate of cooperative moves of the partner (Fischbacher et al., 2001; Grujić et al., 2010). Former research on PD, social dilemmas and public good games revealed mixed results on gender differences (Balliet et al., 2011; Molina et al., 2013). It is also known that various contextual factors including age, family life, cultural background etc. affect individual choices in social dilemmas. In the present study, we provided empirical evidence on behaviors of individuals of different age groups of both genders by analyzing their behaviors in a simple play-and-win game. The game helped us to **i**) reveal how the players behaved during the game in order to maximize their gains and **ii**) to comparatively analyze how competition, cooperation, selfishness and altruism guided their strategy choices in the game. The game was played by participants in two different types to represent PD and IPD and outcomes of each game were discussed with respect to the game type and characteristics of the player group.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. The Study Groups

The study groups consisted of individuals (N=160) with friendship, genetic relationship and co-workership interactions (Group I) and individuals who has no prior relationship of any kind and has no possibility of a second encounter in future (Group II). Each group was further divided into 4 age groups as children (9-15 ages), youngs (16-24 ages), adults (25-50 ages) and olds (51-65 ages). Each age group consisted of 10 female and 10 male voluntary participants.

## 2.2. The Play-and-Win Game

All participants were asked to play a simple play-and-wind game as pairs of males or females within age groups (see Morgan, 2003). Pairs were given a game card and a coin and were informed about the details of the game (Fig. 2). The game card was obtained by printing 49 circles on a white paper in a  $7 \times 7$  pattern. The coin was placed on the center circle of the card and the first move was performed by the winner of a toss-up, followed by the first move of the other participant (referred as players in the following text part). The coin could be moved only one circle at a time and only following the lines connecting two circles. This allowed players to move the coin only forward, backward and sideways. Each player was allowed to perform 10 moves in a single game. The players were asked to reach their goalspots to win a game. The criteria for a single game to finish were to see the coin in a goalspot or to complete all 20 moves of the two players. The game had two possible outcomes as win by one of the players when he/she reached his/her goalspots and to end in a draw if 20 moves were spent without reaching one of the goalspots. Players were not allowed to talk during the game. Players of Group 1 played the game in 10 successive game trials (IPD) and those of Group II played only once (PD).

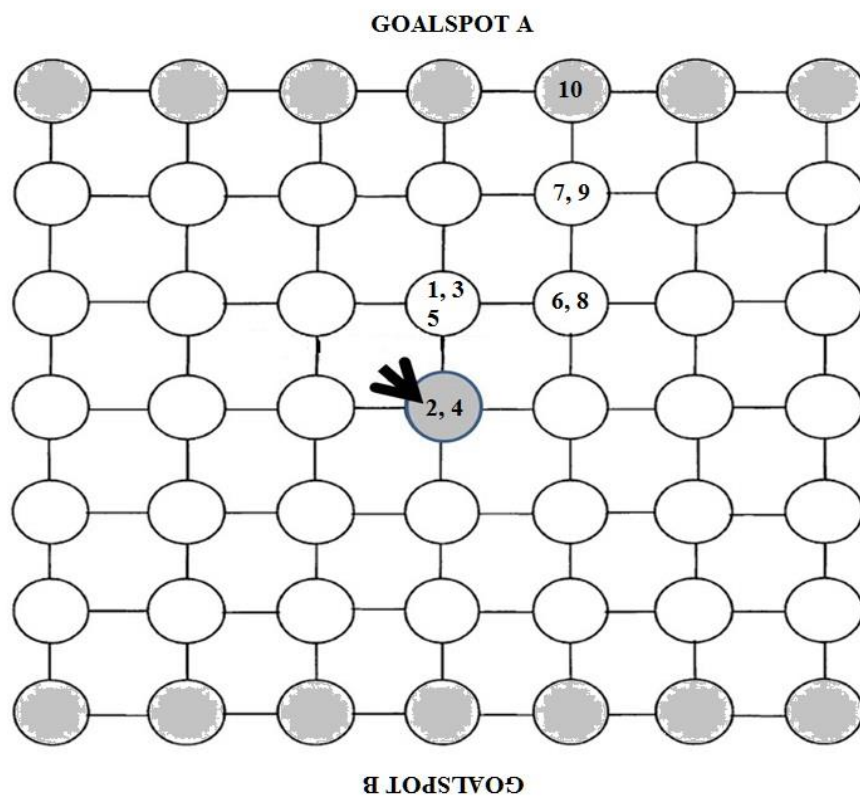


Figure 2. A schematic representation of a game trial. The gray central circle pointed with the black arrow is the starting point of player A. The gray circle lines above and below the card are the two goalspots that the players tried to reach to win a game. The game was won by A in 10 moves. The moves 1-5 and 7-9 correspond to competition, 6 to conflict avoidance and 10 to submitting of player B.

## 2.3 Data Recording and Analysis

During each game, the forward, backward and sideward moves of each player were counted and recorded. The numbers of total moves in a single game, the number of games ended with a win or a draw were also recorded. Each single game was evaluated based on its outcomes to determine the strategies used by players to win the game. The strategies were categorized as competition, conflict avoidance, submitting and cooperation. Competition might result in a win by one of the players only in cases if the partner cooperates, or it could result in a draw with neither players winning. This latter case was regarded as pure competition and games ended with draws were included in this category. Similarly, cooperation could also be pure which in this case a game could be won by one

player with only 3 moves. Moves performed by one of the players towards the partner's goalspot were considered as submitting. When a player moved the coin, at least in one instance, to the side rather than toward his/her goalspot or toward the partner's goalspot, such moves were recorded as conflict avoidance.

The statistical analysis of the data was performed in GraphPad Prism version 7.00 for Windows. The significance of differences in number of games won by females and males in groups as a whole and in subgroups, of games won by different age groups irrespective of gender, of different strategies recorded during the whole study were statistically tested by t-test and ANOVA test.

### 3. Results

#### 3.1. IPD

The numbers of different strategies used by players of Group 1 during 10 successive game trials were given in Tab. 1. The mean numbers of different strategies with respect to age groups were given in Fig. 3. There was no significant difference between age groups in the mean numbers of strategies used except the youngs and olds groups comparison for conflict avoidance (ANOVA,  $p < 0,05$ ). The comparison of age groups in terms of the number of games won were given in Figs 4-5. The difference between the mean numbers of games won by males ( $23.5 \pm 2.901$ ) and females ( $22.25 \pm 5.573$ ) irrespective of the age groups was not significant (t-test,  $t = 0.1989$ ,  $p > 0.05$ ). The comparison of age groups irrespective of gender also revealed no significant difference between the groups (Fig. 4). However, when the differences between males and females in the age groups were compared, the differences were significant in children (t-test,  $t = 3.814$ ,  $p < 0.05$ ) and youngs groups (t-test,  $t = 2.51$ ,  $p < 0.05$ ) but not in adults and olds groups ( $p > 0.05$ ) (Fig. 5).

Table 1. The strategies used by players of Group 1 in IPD.

	Number of different strategies in the initial 5 game trials				Number of different strategies in the last 5 game trials				Total number of strategies			
	Competition	Conflict avoidance	Submitting	Pure cooperation	Competition	Conflict avoidance	Submitting	Pure cooperation	Competition	Conflict avoidance	Submitting	Pure cooperation
Children	532	174	4	10	604	100	5	11	<b>1136</b>	<b>274</b>	<b>9</b>	<b>21</b>
Youngs	535	152	6	3	454	135	31	9	<b>989</b>	<b>287</b>	<b>37</b>	<b>12</b>
Adults	633	92	10	9	401	56	19	21	<b>1034</b>	<b>148</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Olds	713	56	3	8	555	57	6	11	<b>1268</b>	<b>113</b>	<b>9</b>	<b>19</b>



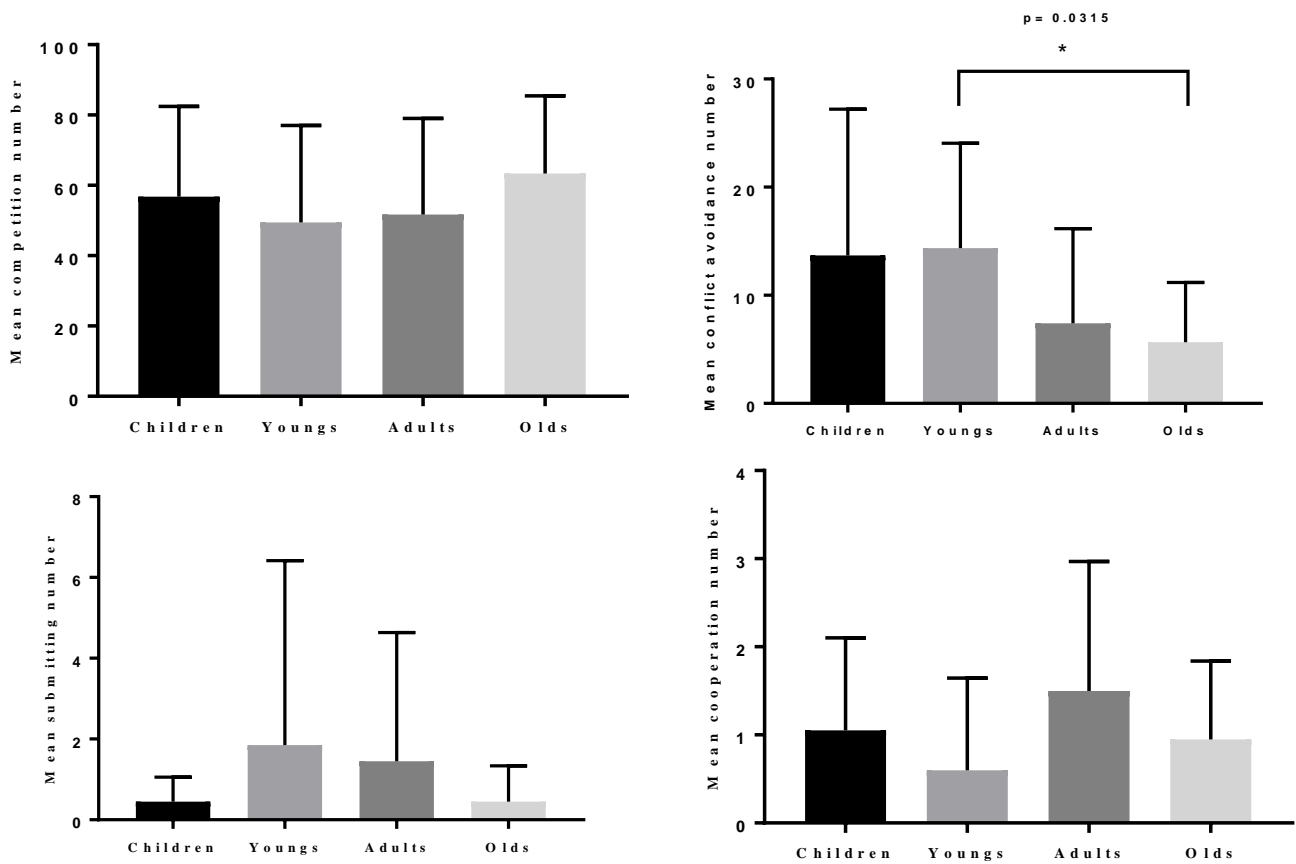


Figure 3. The mean numbers of strategies with respect to ages groups in IPD game. \* represents significant differences in mean numbers between the compared groups.

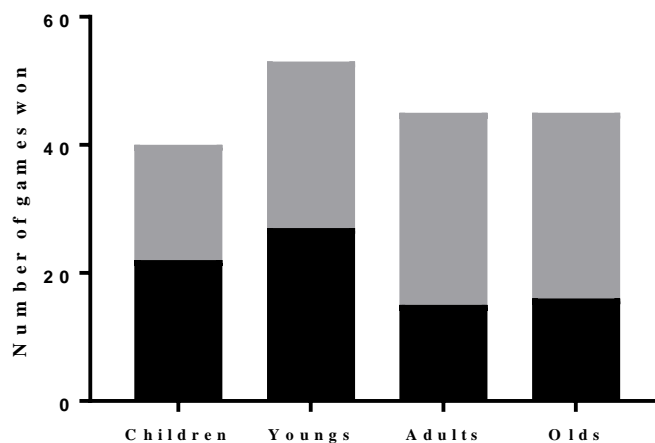


Figure 4. The total number of games won by age groups irrespective of gender. The black parts of the bars represent the initial 5 game trials and the gray bars represent the last 5 game trials. Although the differences between the groups are not significant, adults and olds groups changed their strategies in the last 5 game trials to increase their winning performances.

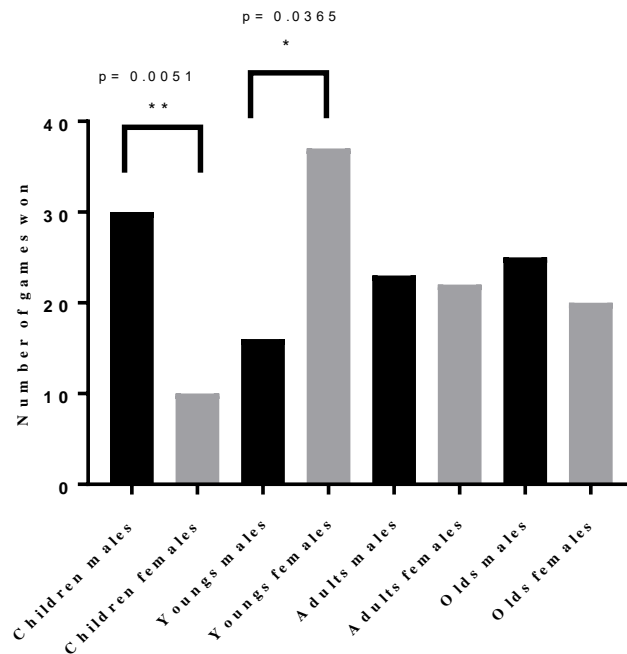


Figure 5. The total numbers of games won by males and females. \* represents significant differences in mean numbers between the compared groups.

We further evaluated the overall results of IPD by dividing the 10 game trials in two parts. The first part included the initial 5 and the second part included the last 5 game trials. By doing so, we had the opportunity to see how the type and/or frequencies of the strategies changed and to reveal the increase or decrease tendency in the number of games won during the course of the trials. The comparison of the two parts showed that the strategies employed during the study changed in number either by increasing or decreasing depending on the strategy and the age groups (see Tab. 1). For instance, the frequency of competition strategy decreased in the second part of the game in youngs, adults and olds age groups but increased in children group. Similarly, the frequency of submitting increased in all age groups whereas the frequency of conflict avoidance decreased except olds group where the two parts of the game were almost similar for this strategy. We also included the number of games won by only 3 moves resulting in pure cooperation by the players. Since the number of games won by males and females differed from each other between age groups, we relied on the % frequencies of pure cooperation cases within each group to better compare the groups. The results were given in Fig. 6

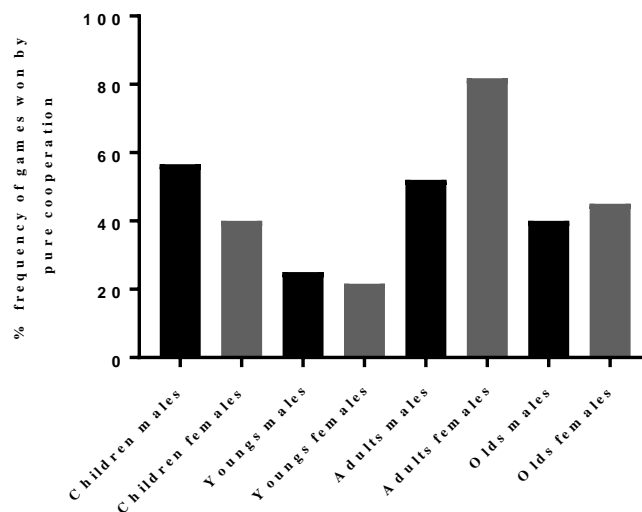


Figure 6. The frequency of pure cooperation cases for males and females in all age groups.

### 3.2. PD

The results of the games played for once by players of Group II were given in Tab. 2. The comparison of mean numbers of strategies used revealed no significance difference between the groups (ANOVA,  $p > 0.05$ ). The differences between the numbers of games won in age groups and by males and females irrespective of the age groups were not significant (ANOVA,  $p > 0.05$  for age groups and t-test,  $t=0$ ,  $p > 0.05$  for males and females).

Table 2. The strategies employed by players of Group II in PD and the number of games won.

	Number of different strategies				Number of games won	
	Competition	Conflict avoidance	Submitting	Pure cooperation	Males	Females
Children	78	12	1	3	3	5
Youngs	125	13	1	0	4	2
Adults	122	20	2	2	1	3
Olds	153	15	2	1	3	1
				<b>TOTAL</b>	<b>11</b>	<b>11</b>

## 4. Discussion

The results of PD and IPD games showed that the type of the optimal strategy for individual and group success changed according to the age groups and varied among males and females. Although the age groups did not differ from each other in game winning performances, players of adults and olds groups managed to improve their performances by changing their strategies over the course of the game. For instance, adults won 45 games in total of which 15 were in the initial 5 game trials whereas the resting 30 were in the last 5 trials. This 50% increase in adult performances in winning a game is notable and can be explained easily by the behavioral change occurred after the initial 5 trials. Adults cooperated 9 times for one player to win the game but the cooperative cases increased to 21 during the rest of the game. It is thus reasonable to conclude that cooperation provided a high benefit for adult players. Cooperative cases also increased in other age groups but it is not possible to underline its contribution to overall success of the players. For instance, youngs group increased cooperation by 3 folds in the second part of the games but their winning performances for the two parts were almost the same (27 wins vs 26 wins).

An interesting result was obtained in male-female comparisons. Males in children group were better in winning a game but in youngs group females were more successful (see Fig. 5). In other words, females of the children group and males of the youngs group preferred a competitive strategy. On the other hand, there was no significant difference in male and female performances in adults and olds groups. Studies showed that there was no pronounced gender differences in adults in economics based games but males in particular cases were those who were likely to punish others (Eckel and Grossman, 1996). When the games won by pure cooperation in children group were considered, we saw that 21 cooperative cases occurred. Interesting point in such cases was that females cooperated for 4 times whereas males cooperated for 17 times. The cooperative cases was low for youngs group ( $n=12$ ) but the pattern seen in children group changed for this group. Eight of the 12 games won by one player by pure cooperation belonged to females and 4 belonged to males. The results of a recent study with preschoolers showed that boys were consistently selfish in their contributions throughout the game, whereas girls behaved in a manner consistent with contingent cooperation, specifically generous TFT (Vogelsang et al., 2014). This means that boys interpreted the task as a competition game, while girls interpreted it as a cooperative one.

It is well known in today's social interactions that many people behave conditionally cooperative by cooperating if others also do and maintain cooperation, but lasting cooperation in cheating cases to adopt a punishment strategy by being selfish (Fischbacher et al., 2001). Although such selfish responses do not contribute to individual success, it makes sense because it helps punishment of others. We analyzed some pairs in all age groups and found that when a participant cooperated in a game trial but cheated in the next one, then the following game trial was used to punish the competitor. But if cooperation occurred again by the contribution of the competitor, then the punisher stopped punishment upon the behavioral change of his/her partner. As pointed out by Trivers (1971), cooperative interactions can be regarded as reciprocal exchange of assistance. In our case, assistance is cooperation of players to win the game. Although the highest pay-off can be gained by individuals defecting their cooperative partners, in IPD games, cooperation can persist if assisting behavior occurs reciprocally and partners that are unlikely to reciprocate are avoided (Axelrod, 1984; Nowak, 2006).

Within the order Primates, humans are organisms showing helping behaviors not only to the relatives, those they share a genetic pool with, but also to non-relatives. The cooperative strategy seen in our game players who were non-relatives in most cases can also be regarded as a form of helping behavior since a cooperative move in a game contributes to the others' winning opportunity. Although cooperative behaviors among non-relatives do not fit the classical scheme of natural selection theory of Darwin, there are a couple of ways to explain such cases. Kin selection explains costly acts as benefiting genetic relatives. On the other hand, two theories were suggested to explain cooperation among non-relatives (Tomasello et al., 2012). The first theory originated in the field of evolutionary psychology and is known as "big mistake hypothesis" (Burnham and Johnson, 2005). According to this hypothesis, the altruistic and cooperative behaviors evolved in Pleistocene in small hunter-gatherer groups consisted of mainly individuals with genetic relationships. These behaviors in such groups were selected since they contributed to the fitness of others (mainly relatives), or they might have provided the owner of behaviors to be repaid in future particularly in small groups where all individuals are likely to see each other. In today's modern life, individuals in groups whose members do not know each other or sometimes even do not see others have a tendency to be altruistic and/or cooperative because the mechanisms in the small hunter-gatherer groups are operating in these modern groups. The second hypothesis is known as "cultural selection hypothesis" correspond to a later time period in human evolution and is characterized in bigger social groups (Henrich and Henrich, 2007). The main idea of this theory says that social groups with more altruistic behaviors will override other groups. The difference with the first hypothesis is that the inheritance of behaviors over generations is provided culturally instead of genetical inheritance models. Members of modern groups show a typical behavior by mimicking behaviors of others. If a group is consisted of altruistic individuals, others copy their behaviors and contribute to the group success. In our present case, players of the IPD generally started to compete with each other but switched to cooperation in most cases during the course of the game by which they realized that winning optimization was possible for both players. The cooperation was first employed by one of the players and this costly behavior was copied by the other player and continued until one of the players cheated. When cooperative cases were evaluated, the results showed that the cooperators were both relatives and non-relatives whose behaviors fit the scheme of the above two hypothesis.

Interestingly, players of PD game behaved different than expected because although the best strategy in PD was cheating players in this group won 22 of 40 games of which 6 were won by pure cooperation. Although cooperation is not the optimal strategy in PD cases, there exists empirical evidence showing that individuals cooperate even in their first and only meetings (Henrich et al., 2005; Engel, 2011). As pointed out by Field (2001), cooperation in one-shot PD games is an important experimental finding that needs to be understood to improve insight to the evolution of human behavior. In the absence of a reward, the occurrence of cooperation in one-shot PD cases is thought to be linked to some psychological mechanisms and moral values of the actors. More interestingly, although being selfish was expected to be the best strategy in our PD group, young group won the highest number of games even though they had no pure cooperation.

In conclusion, the overall and comparative analysis of our present findings showed that different strategies are used by different age groups and genders to reach a given target but it appears that cooperation may be the optimal strategy for individual and group success. The cooperative cases in not only games played with relatives but also by non-relatives show its particular importance for establishment and maintenance of social dynamics and relationships.

## References

1. Axelrod, R. (1984). *The evolution of cooperation*. New York.
2. Axelrod, R. & Hamilton, W. D. (1981). The evolution of cooperation. *Science* 211, 1981, 1390–1396.
3. Balliet, D., Li, N. P., Macfarlan, S. J., & Van Vugt, M. (2011). Sex differences in cooperation: a meta-analytic review of social dilemmas. *Psychological Bulletin*, 137(6), 881.
4. Bowles, S. & Gintis, H. (2003). *Origins of human cooperation*. In: Hammerstein P, editor. Genetic and Cultural Evolution of Cooperation, Dahlem Univ. Press, pp. 429–444.
5. Bravetti, A. & Padilla, P. (2018). An optimal strategy to solve the Prisoner's Dilemma. *Scientific Reports*, 8(1), 1-6.
6. Brown, J. S. & Vincent, T. L. (2008). Evolution of cooperation with shared costs and benefits. *Proc. R. Soc. Lond. B*, 275, 1985–1994.
7. Bshary, R. (2010). *Cooperation between unrelated individuals—a game theoretic approach*. In: Kappeler P, editor. *Animal behaviour: evolution and mechanisms*, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 213-240.
8. Burnham, T. C. & Johnson, D. D. P. (2005). The Biological and Evolutionary Logic of Human Cooperation. *Analyse & Kritik*, 27, 113-135.
9. Clutton-Brock, T. (2009). Cooperation between non-kin in animal societies. *Nature*, 462 (7269), 51-57.
10. Darwin C. (1859). *On the Origin of Species*. J. Murray, London.
11. Dawes, R. M. (1980). Social dilemmas. *Annual Review of Psychology*, 31, 169 – 193.
12. Delahaye, J.-P., Mathieu, P. & Beaufils, B. (2000). The iterated dilemma. In, Müller HJ, Dieng R, editors. *Computational Conflicts: Conflict Modeling for Distributed Intelligent Systems*, Berlin/Heidelberg: Springer, pp. 203–223.
13. Dugatkin, L. A. (2002). Cooperation in animals: an evolutionary overview. *Biology and Philosophy*, 17(4), 459-476.
14. Eckel, C. C. & Grossmann, P. J. (1996). The relative price of fairness: gender differences in a punishment game. *Journal of Economic Behavior & Organization*, 30(2), 143-158.
15. Engel, C. (2011). Dictator games: a meta-study. *Experimental Economic*, 14(4), 583–610.
16. Field, A. J. (2001). *Altruistically Included?* The University of Michigan Press, Ann Arbor.
17. Fischbacher, U., Gächter, S. & Fehr, E. (2001). Are people conditionally cooperative? Evidence from a public goods experiment. *Economics Letters*, 71, 397–404.
18. Grujić, J., Fosco C., Araujo, L., Cuesta, J. A. & Sánchez, A. (2010). Social Experiments in the Mesoscale: Humans Playing a Spatial Prisoner's Dilemma. *PLoS ONE*, 5(11), e13749.
19. Henrich, N. & Henrich, J. (2007). *Why humans cooperate*. Oxford: Oxford University Press.
20. Henrich, J., Boyd, R., Bowles, S., Camerer, C., Fehr, E., Gintis, H., McElreath, R., Alvard, M., Barr, A., Ensminger, J., Henrich, N. S., Hill, K., Gil-White, F., Gurven, M., Marlowe, F. W., Patton, J. Q. & Tracer, D. (2005). Economic man in cross-cultural perspective: behavioral experiments in 15 small-scale societies. *Behavioral and Brain Science*, 28(6), 795–855.
21. LI, J., Hingston, P. & Kendall, G. (2011). Engineering design of strategies for winning iterated prisoner's dilemma competitions. *IEEE Transactions on Computational Intelligence and AI in Games*, 3(4), 348–360.
22. LI, J. & Kendall, G. (2013). The effect of memory size on the evolutionary stability of strategies in iterated prisoner's dilemma. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 18(6), 1–8.
23. Mathieu, P. & Delahaye, J.-P. (2017). New Winning Strategies for the Iterated Prisoner's Dilemma. *Journal of Artificial Societies and Social Simulation*, 20, 12.
24. Molina, J. A., Giménez-Nadal, J. I., Cuesta, J. A., Gracia-Lazaro, C., Moreno, Y., & Sanchez, A. (2013). Gender differences in cooperation: experimental evidence on high school students. *PloS one*, 8(12), e83700.
25. Morgan, K. N. (2003). Demonstrating strategies for solving the prisoner's dilemma. In: Ploger BJ, Yasukawa K, editors. *Exploring Animal Behavior in Laboratory and Field: An Hypothesis-testing Approach to the Development, Causation, Function and Evolution of Animal Behavior*, Academic Press, pp. 359-378.
26. Nowak, M. A. (2006). Five rules for the evolution of cooperation. *Science*, 314, 1560–1565.
27. O'Riordan, C. (2000). A forgiving strategy for the iterated prisoner's dilemma. *Journal of Artificial Societies and Social Simulation*, 3(4), 3.
28. Press, W. H. & Dyson, F. J. (2012). Iterated prisoner's dilemma contains strategies that dominate any evolutionary opponent. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(26), 10409–10413.
29. Smith, J. M. & Price, G. R. (1973). The logic of animal conflict. *Nature*, 246(5427), 15-18.
30. Tomasello, M., Melis, A. P., Tennie, C., Wyman, E. & Herrmann, E. (2012). Two key steps in the evolution of human cooperation: The interdependence hypothesis. *Current Anthropology*, 53(6), 673-692.
31. Trivers, R. L. (1971). The evolution of reciprocal altruism. *Q. Rev. Biol.*, 46, 35–57.

32. **Vogelsang, M., Jensen, K., Kirschner, S., Tennie, C. & Tomasello, M. (2014).** Preschoolers are sensitive to free riding in a public goods game. *Frontiers of Psychology, 5*, 1-9.
33. **Wilson, D.S. (1975).** A general theory of group selection. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 72*, 143–146.

# TEKSTİLDE KULLANILAN BAZI BİYOPOLİMERLERİN TARIM ALANINDA UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Kadri Akçalı<sup>1\*</sup>, Meliha Oktav Bulut<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bartın Üniversitesi, Ulus Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 74600, BARTIN

<sup>2</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 32100, ISPARTA

## Öz

Son yıllarda biyoçözünür özelliklere sahip polimer yapıların tarımsal alanda kullanımının incelendiği birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Çalışma kapsamında tekstil alanında farklı işlemler amacı ile kullanılan ve üretim fazlası olarak atık durumuna düşen biyopolimerlerden olan polivinilalkol (PVA), karboksimetil selüloz (CMC) ve kitosanın tarımda bitki besleyici olarak kullanımı incelenmiştir. Beş farklı şekilde hazırlanan biyopolimer esaslı karışımların kullanımı sonrası uygun laboratuvar ortamında yetiştirilen mısır (*Zea mays L.*) bitkisine ait yaprak örnekleri mikrodalga yaş yakma yöntemi kullanılarak incelenmiş; bitki besleme açısından önemli olan bitki besleme element konsantrasyonları alev fotometresi ve atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen element konsantrasyonları ile literatüre ait sınır değerlerin karşılaştırılması yapılarak; tekstil alanında kullanımı ve kullanım fazlası olarak atık oluşumuna neden olan ilgili malzemelerin tarım alanında bitki besleme ve toprak geliştirme materyali olarak kullanımının uygunluğu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bitki besleme, Polivinilalkol (PVA), Karboksimetil selüloz (CMC), Kitosan, Biyopolimer

## INVESTIGATION OF THE AGRICULTURAL USE OF SOME BIOPOLYMERS USED IN THE TEXTILE FIELD

### Extended Abstract

The agriculture sector is one of the most important sectors that play a role in the development of countries and societies. At the center of today's sustainability studies are projects and products that do not have negative effects on the environment and have positive effects on agricultural products. In particular, the main purpose of studies on plant nutrition is to investigate the survival, growth and development processes of plants and the limits they have in this regard. In recent years, there are many studies examining the use of polymer structures with biodegradable properties in the agricultural field. Advantages obtained by using polymer structures; can be summarized as thawing slowly throughout the growing season, having the opportunity to release nutrients to the plants gradually, increase the water holding capacity of the soil, save water, provide less compaction in soil compaction and increase plant nutrition efficiency. Within the scope of the study, the use of polyvinylalcohol (PVA), carboxymethyl cellulose (CMC) and chitosan, which are biopolymers used as printing thickener, sizing agent and finishing material in the field of textile, were investigated as plant nutrients in agriculture. After the use of biopolymer-based mixtures prepared in five different process, leaf samples of *Zea mays L.* grown in two kilogram pots in three replicates under appropriate laboratory conditions were examined and important plant nutrient concentrations for plant nutrition were determined. Microwave wet burning method was used to examine leaf samples. Potassium (K) was determined by flame photometer and calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), copper (Cu), manganese/manganese (Mn) and zinc (Zn) were determined by AAS (Atomic Absorption Spectrometer) in leaf samples burned by wet burning method. By comparing the elemental concentrations obtained with the limit values of the literature; the appropriateness of the use of the related materials that cause waste generation in the field of textiles and excess use as plant nutrition and soil improvement material in agriculture were examined.

**Key Words:** Plant nutrition, Polyvinyl alcohol, Carboxymethyl cellulose, Chitosan, Biopolymer

### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Kadri AKÇALI; Bartın University, Ulus Vocational School,  
Department of Textile, Cloths, Footwear and Leather  
74600, Ulus/Bartın-Turkey.

Geliş (Received) : 05.10.2020

Kabul (Accepted) : 26.10.2020

Basım (Published) : 31.12.2020

## 1. Giriş

Ülkelerin ve toplumların kalkınmasında rol alan en önemli sektörlerin başında tarım sektörü gelmektedir. Tarım sektörünün önemi globalleşen dünyaya paralel olarak değişen küresel ekonomik şartlar, artan rekabet ve nüfus artışına bağlı ihtiyaçların artışı ile giderek artmaktadır. Günümüz sürdürülebilirlik üzerine gerçekleştirilen çalışmaların merkezinde özellikle çevre üzerinde olumsuz etkileri olmayan, tarımsal alanda çalışanlar için ulaşılabilir ve tarımsal ürünler üzerinde olumlu etkilere sahip proje ve ürünler yer almaktadır (Pretty, 2008). Özellikle bitkilerin yetiştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların temel amacı bitkilerin hayatta kalma, büyüme ve gelişme süreçleri için çevre koşullarını en iyi şekilde kullanma ve bu konuda sahip oldukları sınırları araştırmaktır (Agren & Ingestad, 1995). Bitkilerin yeterli beslenmesi ve sürdürülebilir olmaları su ve karbondioksiti sentezleyerek bitkiler gibi organik madde üretemeyen hayvan ve insanlar için gereksinim duydukları organik bileşikleri, vitamin ve mineralleri temin etmeleri açısından önemlidir (Akbulut & Oktav Bulut, 2015).

Oksijen, karbondioksit ve suya ek olarak bitkilerin yeterli olarak beslenmesi için en az 14 mineral elemente ihtiyacı vardır (Marschner, 1995; Mengel, 2001; White ve Brown, 2010, Akbulut ve Oktav Bulut, 2015). Bu mineral elementlerin herhangi birinde eksiklik, bitki büyümesini ve mahsul verimini azaltır. Bitkiler genel olarak mineral elementlerini toprak çözeltisinden alırlar. Oksijen, karbondioksit ve suya ek olarak bitki büyümesi için altı mineral elementten olan azot (N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve kükürt (S) büyük miktarlarda gereklidir. Klor (Cl), bor (B), demir (Fe), manganez (Mn), bakır (Cu), çinko (Zn), nikel (Ni) ve molibdene (Mo) ise ihtiyaç daha az miktardadır (White ve Brown, 2010; Akbulut ve Oktav Bulut, 2015).

Toprakta yetişen bitkiler gereksinim duydukları besin elementlerinin tamamına yakını kökleri vasıtası ile topraktan almaktadır. Bitki besin elementleri toprakta çözelti içerisinde çözülmüş, değişim komplekslerinde absorbe edilmiş, toprak minerallerinde kimyasal bağlı, organik maddede organik bileşikler halinde ve porlar içerisinde gaz halinde bulunabilmektedirler (Kacar ve Katkat, 2015). Toprağın sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve biyolojik nitelikler toprağın kalitesini belirlemekte ve bu niteliklerde yaşanan bir düşüş toprak bozulması olarak ifade edilmektedir. Toprak bozulması durumu bitkilerin beslenmesinde yetersizliklerin meydana gelmesine ve üretkenliğin düşmesine neden olmaktadır (Çakmak, 2002; Yılmaz ve Alagöz, 2008).

Herhangi bir toprağın bitki gelişmesi için uygun olup olmaması, çeşitli etmenlerin karşılıklı etkileri sonucu bitkiye yeteri kadar ve uygun oranlarda sürekli olarak bitki besin elementlerinin sağlanıp sağlanamamasına bağlıdır. Bitkileri doğrudan doğruya toprakta yetiştirmek suretiyle mutlak gerekli elementleri belirleyebilmek için, büyüme dönemi süresince hangi elementin topraktan alındığının doğru olarak bilinmesine gereksinim vardır. Bunun için en basit yol bitki analizidir. Toprakta herhangi bir elementin tek yönlü olarak azalması ile toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik düzeni bozulacak ve dolayısıyla toprakta bulunan öteki elementlerin yarayışlılık durumu değişecektir (Kacar ve Katkat, 2010).

Toprak bozulmasına sebep olan faktörlere bağlı olarak yapısı bozulan, verimliliği ve üretkenliği kaybolan toprağın ıslah edilmesi ve yapısal olarak geliştirilmesi gerekmektedir. Bu durum bitki besleme konusunda gerçekleştirilen çalışmalarda büyük bir öneme sahiptir. Özellikle literatürde bu alanda polimer yapıların kullanımı ve sonuçlarının değerlendirildiği birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda ortak sonuç uygun polimer yapıların kullanımı sonrası bitki besleme ve toprak/gübre geliştirme konusunda iyi sonuçların elde edilmesi olarak göze çarpmaktadır (Tisdall ve Oades, 2006; Verdonck, 1984; Aly ve Letey, 1990; Hanay, 1991; Mikkelsen vd., 1993; Öztaş vd., 2002; Saçak, M., 2018; El-Hady vd., 2006; Du vd., 2006; Nirmala ve Thirupathaiyah, 2019; Riberio vd., 2020).

Polimer yapıların kullanımı sonucu elde edilen avantajlar; bitki büyüme mevsimi boyunca yavaş yavaş çözülmeleri, bitkilere kademeli olarak besin salma imkanına sahip olmaları, toprak su tutma kapasitesinde artış, su tasarrufu sağlaması, toprak sıkışmasında daha az sıkışma sağlamaları ve bitki besleme veriminin artırılması olarak özetlenebilmektedir (Mikkelsen, 1994; Du vd., 2006; Nirmala ve Thirupathaiyah, 2019; Riberio vd., 2020). Çalışma kapsamında tekstil alanında kıvamlaştırıcı, haşıl maddesi, apre malzemesi olarak kullanımı olan işlemsiz PVA, CMC, Kitosan ve karışımlarının bitki besleme üzerine olan etkisi incelenmiş ve tekstil fabrikalarında birçok kullanım alanı bulunan bu maddelerin üretim fazlası atıklarının bitki besleme ve toprak geliştirme alanında kullanım uygunluğu araştırılmıştır.



## 2. Materyal ve Metod

Çalışmada doğal bir polimer olan Kitosan, toprağa uyumlu ve kolay çözünebilir özelliğine sahip PVA polimeri ile doğal esaslı CMC bitki besleme ve toprak geliştirme işleminde kullanılmıştır.

Kullanılan kitosanın eldesinde kullanılan toz halde bulunan yengeç kabuğu kitini ( $\alpha$ -kitin) Sigma (C7170) firmasından temin edilmiştir. PVA olarak ise Elastechs SC5 (Emsland A.Ş.) ve CMC olarak Emsize CMS 60 (Emsland A.Ş.) kullanılmıştır. Kullanılan PVA ve CMC'nin substitusyon dereceleri (DS) sırası ile 0,08 ve 0,09 dur. Substitusyon derecesi selüloz polimer zincirindeki hidroksil gruplarının ne kadarının eterlendiğini belirten ortalama değer olup, bakteriyel ve kimyasal dayanıklılık, film sağlamlığı, akışkanlık düzgünlüğü gibi özellikleri belirler ve kullanım yeri ve amacına göre iyi seçilmelidir (Zhang vd., 2011; Akbulut, 2014).

Bitki besleme ve saksı denemeleri işlemlerinde kullanılan toprak Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi çiftlik arazisinden alınmış olup; toprağın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

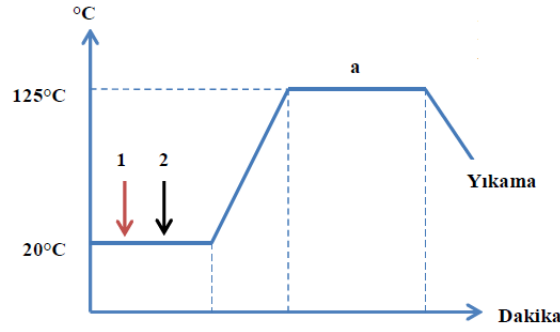
Tablo 1. Denemede saksı toprağı olarak kullanılan tarla toprağının fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları.

Toprak Özellikleri		Metotlar	Analiz Sonucu (0-25cm)
pH	---	1:2,5	8,02
Kireç	(%)	Kalsimetrik	23,16
Tuz	(%)	1:2,5	0,14
Organik Madde	(%)	Walkley-Black	1,6
Toplam N	(%)	Kjeldahl	0,08
Alınabilir P	(kgP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /da)	Olsen-Spektrofotometre	5,1
Alınabilir K	(kgK <sub>2</sub> O/da)	A.Asetat-AAS	172,2
Alınabilir Ca	(kgCaO/da)	A.Asetat-AAS	2940,4
Alınabilir Mg	(kgMgO/da)	A.Asetat-AAS	127,5
Alınabilir Fe	(ppm)	DTPA-AAS	3,38
Alınabilir Mn	(ppm)	DTPA-AAS	1,2
Alınabilir Zn	(ppm)	DTPA-AAS	0,64
Alınabilir Cu	(ppm)	DTPA-AAS	1,02

Kitinden kitosan eldesi işlemleri ve biyopolimer karışımlarının hazırlanması için kullanılan kimyasallar ise; Formaldehit (CH<sub>2</sub>O, Merck, %37'lik sıvı madde), Gliserin (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Merck, %99), Hidroklorikasit (HCl, Merck, %37), Sodyumhidroksit (NaOH, %99) ve Bütanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH %98 saflıkta) dür.

### 2.1. Yengeç Kitininden Kitosan eldesi

Yengeç Kitininden kitosan eldesinde 2014 yılında Oktav Bulut danışmanlığında Akbulut tarafından gerçekleştirilen tez çalışması esas alınmış olup; ilk olarak 25 g ağırlığında kitin 90°C±5 sıcaklıkta 3 saat süre ile kurutma işlemine alındı. Kurutma işlemi sonrası kitin desikatör yardımı ile oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığına getirilen kitin farklı sürelerde (30',60',90',120') deasetilasyon işlemine tabi tutuldu.



Şekil 1. Kitinden kitosan elde edilme grafiği (1:NaOH, 2: Kitin, F.O = 1/5, a: 30',60',90',120').

Deasetilasyon sonrası taşar su ile yıkama işlemi kitosanların pH'ı nötr olana kadar devam ettirildi. Elde edilen kitosanlara yıkama sonrası sabit tartıma gelene kadar kurutma işlemi yapıldı. Sabit tartım sonrası 0,1 N 30 ml HCl ile 0,3 g kitosan çözülerek 250 ml'lik balon jöjeye titrasyon için aktarıldı. Elde edilen çözeltilere 2 damla metil orange eklendi ve çözeltiler rengi pembeye dönünceye kadar karıştırıldı. 0,1N 37 ml NaOH ile çözeltiler rengi pembeden turuncuya dönene kadar titrasyona devam edildi. Farklı sürelerde deasetilasyon işlemine alınan kitosanlardan çalışma kapsamında kullanılmak üzere %74,14 ile en yüksek asetilasyon derecesine sahip olan 120 dk deasetilasyon işlemine alınmış kitosan seçilmiştir (Oktav Bulut ve Elibüyük; 2017).

## 2.2. Çalışmada Kullanılan Biyopolimer Karışımları

Toprak geliştirme ve bitki besleme özelliklerinin incelenmesi için kullanılan biyopolimer karışımlarının hazırlanmasında Tablo 1'de verilen 5 farklı reçete (R1, R2, R3, R4, R5) kullanılmıştır.

**Tablo1.** Biyopolimer karışımlarının hazırlanmasında kullanılan reçeteler.

PVA/CMC Karışımı (Reçete No:1 / R1)		PVA/Kitosan Karışımı (Reçete No:2 /R2)		PVA Karışımı (Reçete No:3 / R3)	
PVA	7 g	PVA	7 g	PVA	10 g
CMC	3 g	Kitosan	3 g	Gliserin	0,1 ml
Gliserin	0,1 ml	Gliserin	0,1 ml	Bütenol	0,1 ml
Bütenol	0,1 ml	Bütenol	0,1 ml	Formaldehit	1 ml
Formaldehit	1 ml	Formaldehit	1 ml	Su	x ml
Su	x ml	Su	x ml		
Total	100 gr	Total	100 gr	Total	100 gr
CMC Karışımı (Reçete No:4 /R4)		Kitosan Karışımı (Reçete No:5 R5)			
CMC	10 g	Kitosan	10 g		
Gliserin	0,1 ml	Gliserin	0,1 ml		
Bütenol	0,1 ml	Bütenol	0,1 ml		
Formaldehit	1 ml	Formaldehit	1 ml		
Su	x ml	Su	x ml		
Total	100 gr	Total	100 gr		

Bitki besleme ve analizler öncesi PVA, kitosan ve CMC malzemelerinin temin edilen toz halleri (işlemsiz) ve reçeteler sonrası elde edilen karışımlar kullanılan saksılardaki 2 kg'lık toprak ile homojen bir karışım oluşturacak şekilde karıştırılmış ve bitki besleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

Bitki besleme işlemleri, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi Bitki Besleme Bölümü serasında kontrollü koşullarda gerçekleştirilmiştir. 2 kg kapasiteli saksılarda her bir uygulama için 3 tekrarlı olarak mısır (*Zea mays*) bitkisi yetiştirilmiştir. Ekim işleminden önce temel gübreleme amacıyla her bir saksıya 200 ppm N ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 200 ppm P ve 230 ppm K ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) uygulanmıştır (Aynacı ve Erdal, 2016). Saksılara 4 adet mısır bitkisi ekilmiş ve çimlenmeden sonra en iyi büyüme ve gelişimi gösteren 2 adet bitki numunesi çalışmada kullanılmıştır. Bitkiler 8 haftalık gelişme döneminden sonra hasat edilerek analizlere hazır hale getirilmiştir (Erdal vd.,2003).

Bitkilerden alınan yaprak örnekleri laboratuvar ortamında çeşme suyu, seyreltik asit (0.2 N HCl) ve saf su ile laboratuvara nakledilme sırasında oluşabilecek yüzeysel bulaşmalardan kaynaklanabilen hataların ortadan kaldırmak amacıyla yıkandıktan sonra örnekler  $65 \pm 5$  °C'de 48 saat süre ile kurutma dolabında kurutulmuş ve öğütülmüştür (Müftüoğlu vd., 2014). Öğütülen yaprak örneklerinden 0.4 g'lık numuneler alınarak teflon kaplar içerisinde 10 ml nitrik asit ile ıslatılmıştır. Yaprak örneklerinin incelenmesinde mikrodalga yaş yakma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde organik aksamın parçalanması ve yakılması, sıvı bir ortamda erlenmayer içerisinde ve bir sıcak pleyt üzerinde (Kacar, 1972; Zarcinas vd., 1987), mikrodalga fırında basınçlı yada basınçsız olarak gerçekleşmektedir (Miller, 1998; Kacar ve İnal, 2010).

Tüm yaprak örnekleri 180 °C'de 15 dakika süre ile yakılmış ve 15 dakika soğumaya bırakılmıştır. Yakımı tamamlanan ve soğutulan numuneler 50 ml ölçü balonlarına aktarılmıştır. Yaş yakma yöntemiyle yakılan yaprak örneklerinde potasyum (K) alev fotometresiyle (Kacar 1972), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), demir (Fe), bakır (Cu), mangan/manganez (Mn) ve çinko (Zn) ise AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometresi) ile tayin edilmiştir. AAS yöntemi, elementlerin gaz durumundaki atomlarının ışın absorbe etme özelliğine dayanılarak geliştirilmiş bir yöntem olup, Beer –Lambert yasasına uymaktadır. Bu yöntemde esas; bitki örneğinde bulunan bir elementin miktarının belirlenmesi için çözelti haline getirilmiş bitki örneğinin alevde püskürtülmesi sonucu, alevde atomize olan element tarafından bu elemente özgü ışık kaynağından gelen ışının absorbe edilen miktarının belirlenmesi prensibine dayanmaktadır (Kacar ve İnal, 2010).

### 3. Araştırma Bulguları

#### 3.1. Biyopolimer Karışımlarının Su Geçirgenlik Oranlarının Tespiti

Çalışma kapsamında elde edilen PVA, CMC, Kitosan, PVA/Kitosan ve PVA/CMC karışımlarının su geçirgenlik oranlarının tespiti için silika jel içeren kaplar kullanılmış olup; karışım ihtiva eden kapla oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek su ağırlığında meydana gelen değişiklikler kayıt altına alınmıştır. Su geçirgenlik oranı tespitinde kullanılan formül aşağıda verilmektedir;

$$wp = \Delta m / t \times S$$

wp: Su geçirgenliği ( $\text{g}/\text{m}^2\text{h}^{-1}$ )

$\Delta m$ : Silika jel ağırlığındaki artış miktarı (g)

t: 24 saat

S: Sabit ( $2,826 \times 10^{-3}\text{m}^2$ )

Tablo 2. Elde edilen karışımların Su Geçirgenlik Oranları.

Karışım	Su Geçirgenlik Oranı (g/m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )
PVA (R3)	70,45
CMC (R4)	29,74
Kitosan (R5)	113,80
PVA/Kitosan (R2)	90,67
PVA/CMC (R1)	58,64

Elde edilen su geçirgenlik oranları incelendiğinde en yüksek oranda su tutma özelliğine sahip olan numunenin kitosan olduğu görülmektedir. En düşük su tutma özelliğine ise CMC sahiptir. PVA ve kitosanda bulunan vazifeli hidroksil grupları absorbitif çekim kuvvetleri ile bünyede suyun kolaylıkla bağlanmasını sağlamaktadırlar. CMC'nin suda çözünebilmesi için 0,45 veya daha yüksek süstitüsyon derecesine sahip olması gerekmektedir. Çalışma kapsamında CMC olarak kullanılan Emsize CMS 60'ın ise süstitüsyon derecesi 0,09 olduğu için yapısına su bağlanma özelliği düşüktür.

### 3.2. Bitki Besin Elementlerinin Değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında oluşturulan sera denemeleri sonrası bitki besin elementlerinin analiz sonucunda elde edilen konsantrasyon değerleri Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3. Bitki besin elementlerinin analizi sonucu elde edilen element konsantrasyon değerleri.

	Mg (%)	Ca (%)	K (%)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)
<b>Kontrol Numunesi</b>	0,15	0,17	4,02	13,33	78,46	76,84	51,38
<b>PVA (İşlemsiz)</b>	0,23	2,66	4,38	21,96	76,54	81,84	41,72
<b>PVA Karışım (R3)</b>	0,22	2,07	4,36	28,25	83,5	173,38	24,14
<b>Kitosan (İşlemsiz)</b>	0,14	1,97	5,15	10,63	76,38	138,05	55,5
<b>Kitosan Karışım (R5)</b>	0,2	1,35	5,08	19,5	76,75	76,75	23,09
<b>CMC (İşlemsiz)</b>	0,11	1,26	5,68	13,8	85,5	70,75	70,75
<b>CMC Karışım (R4)</b>	0,16	1,72	4,58	41,09	76,16	146,63	29,08
<b>PVA/CMC Karışım (R1)</b>	0,15	2,04	4,47	26,92	81,16	99,88	21,97
<b>PVA/Kitosan Karışım (R2)</b>	0,19	2,10	4,06	13,38	86,92	85,42	18,45

Tablo 3 incelendiğinde kontrol mısır numunesine göre Mg % konsantrasyonunda en büyük artış işlemsiz PVA kullanımı sonucu elde edilmiştir. Kontrol numunesinin sahip olduğu %0,15 değerindeki Mg konsantrasyonu İşlemsiz PVA kullanımı sonucu %0,08'lik bir artış göstererek %0,23 değerine ulaşmıştır. % Mg konsantrasyonunda elde edilen en yüksek ikinci artış miktarı ise yine PVA karışımının kullanımı sonucu % 0,22'lik değerle elde edilmiştir. Tabloda PVA/CMC karışımı kullanımı sonucu % Mg konsantrasyonunda herhangi bir değişim meydana gelmediği, işlemsiz kitosan ve CMC kullanımı sonucu kontrol mısır numunesinden elde edilen % Mg konsantrasyonunda ise düşüşler meydana geldiği göze çarpan diğer sonuçlardır.

Tablo 3'de verilen kalsiyum konsantrasyon sonuçları incelendiğinde ise; aynı magnezyum konsantrasyonunda olduğu gibi kontrol mısır numunesinin sahip olduğu değer en fazla işlemsiz PVA kullanımı sonrası yükseldiği görülmektedir. İşlemsiz PVA kullanımı sonrası kontrol mısır numunesinin sahip olduğu 0,17'lik Ca konsantrasyon

değeri %2,66 oranına yükselmiştir. Veriler incelendiğinde işlemsiz PVA ile içerisinde PVA olan ve kitosan ve CMC barındıran karışımlarında %Ca değerini olumlu yönde yükselttiği görülmektedir. Tablodan elde edilen bir diğer sonuç ise PVA ile kıyaslandığında daha düşük oranlarda katkı düzeyine sahip olsa da CMC ve kitosan kullanımının da %Ca konsantrasyon değerinin yükselmesinde etkili olduğudur.

Kontrol mısır numunesinin sahip olduğu potasyum konsantrasyonu % 4,02 değerine sahipken özellikle işlemsiz CMC ve kitosan kullanımı ile bu oranın yukarı çıktığı Tablo 3'de görülmektedir.

Yine aynı tablo incelendiğinde kontrol mısır numunesine ait bakır konsantrasyonu değerinin CMC karışımı kullanımı sonrası; mangan konsantrasyonunun PVA/Kitosan karışımı ve işlemsiz CMC kullanımı sonrası; demir konsantrasyonunun PVA karışımı ile CMC karışımlarının kullanımı sonrası ve çinko konsantrasyonunun işlemsiz kitosan ve CMC kullanımı sonrası en yüksek konsantrasyon değerlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Çalışma kapsamında işlemsiz olarak PVA, CMC ve kitosan ile bu malzemelerin karışımları 10'ar gramlık miktarlarda kullanılarak 2 kg toprak kapasitesine sahip saksılara, toprak ile homojen bir karışım oluşturacak şekilde karıştırılarak konulmuş ve iklim koşulları göz önüne alınarak 60 gün süre ile kontrol mısır bitkisi yetiştirilmiştir. Yaprak örneklerinin yapılan analizler sonucunda Mg, Ca, Cu, K, Mn, Fe, Zn elementlerine ait değerleri belirlenmiş olup bu değerlerin literatürde belirtilen sınır değerler içerisinde olup olmadığı değerlendirilmiştir (Jonas vd., 1991).

Çalışma sonucu elde edilen değerlerin karşılaştırılmasının yapıldığı literatürden elde edilen sınır değerleri tablo 4'de verilmektedir.

Tablo 4. Kontrol Mısır bitkisi için besin elementleri sınır değer aralığı tablosu.

Besin Elementleri	Sınır Değer Aralığı
Mg (%)	0,15 – 0,45
Ca (%)	0,3 – 0,7
K (%)	2,5 – 4,0
Mn (ppm)	20 – 1000
Cu (ppm)	1 – 25
Fe (ppm)	50 – 250
Zn (ppm)	20 – 60

Tablo 4 incelendiğinde bitki Mg konsantrasyonu sınır değer aralığı içerisinde işlemsiz ve karışım olarak hazırlanmış PVA'nın, karışım durumundaki CMC'nin kitosan karışımı ve PVA/kitosan karışımı kullanımı sonrası elde edilen değerlerin bulunduğu görülmektedir. PVA/CMC karışımı kullanımı sonrası elde edilen Mg konsantrasyon değeri ise alt sınırdadır.

Ca, K, Mn ve Fe konsantrasyon değer aralıkları incelendiğinde çalışma kapsamında kullanılan tüm malzemeler sonucu elde edilen konsantrasyon değerlerinin belirtilen sınır aralığı değerleri içerisinde olduğu kabul edilmiştir. Zn konsantrasyon sınır değer aralığı ile elde edilen konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında işlemsiz CMC kullanımı sonrası elde edilen değerlerin sınır değerler üzerinde olduğu, PVA/kitosan karışımı kullanımı sonrası elde edilen değerlerin ise sınır değerlerin altında kaldığı görülmüştür. Diğer numunelerin kullanımı sonrası elde edilen değerler ise belirtilen sınır konsantrasyon değerleri içerisinde.

Cu konsantrasyonuna ait sınır değerler incelendiğinde çalışma kapsamında kullanılan PVA ve CMC karışımı ile birlikte kullanımları söz konusu olan PVA/CMC karışımına ait sonuç konsantrasyon değerlerinin sınır değerler üzerinde olduğu, diğer malzemelerin kullanımı sonucu ise elde edilen değerlerin belirlenen Cu konsantrasyon sınır değer aralığı içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak her bir element konsantrasyonu açısından kullanılan tekstil tabanlı polimer yapılı malzemelerin olumlu sonuçlar verdiği, bazı kullanımlar sonucu sınır değerlerin aşıldığı ancak bu aşma durumunun kullanılan miktarın kontrollü olarak düşürülmesi sonucu belirlenen elementlere ait konsantrasyon sınır değer aralığına çekilebileceği gözlemlenmektedir. Özellikle Tablo 3 ve Tablo 4 incelendiğinde; tekstil alanında apre malzemesi, kıvam arttırıcı malzeme, haşıl maddesi gibi farklı kullanım alanlarına sahip olan CMC, PVA ve kitosan malzemelerinden elde edilen üretim fazlası durumda ve atık olarak değerlendirilen miktarın bitki besleme alanında besleme materyali olarak ve toprak zenginleştirici ürün olarak kullanılabilir olduğu görülmektedir. Özellikle düşük maliyeti ve doğada hızlı çözülme özelliği nedeni ile PVA'nın gübre olarak kullanımı söz konusu olabilmektedir. CMC malzemesinden elde edilen veriler de bitki besleme alanında CMC'nin kullanılabilir olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak su tutma özelliğinin daha yüksek olması ve CMC malzemesinin kullanımı ile bu alanda çok yüksek sonuçlar elde edilmemesi PVA'nın CMC'ye göre kullanım açısından daha verimli sonuçlar ortaya koyacağını göstermektedir. Kitosan ise her ne kadar olumlu sonuçlar ortaya çıkarmış olsa da 1 kg'da yaklaşık 700 euro maliyetli bir malzeme olması nedeniyle yaygın kullanım açısından değerlendirildiğinde yüksek maliyetli olacaktır. Literatür incelendiğinde PVA'nın karışım olarak kullanımı yerine direk olarak toprağa eklenme süratıyla kullanımı yeterli olarak görülmektedir (Zhang vd. 2012, Han vd. 2009). Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar da bu durumu destekler niteliktedir.

Maliyetler açısından bir kıyaslama yapıldığında çalışmanın sonuçlandığı anlık veriler incelendiğinde; 1 kg yapay gübrenin ortalama maliyeti 4,00 TL iken, 1 kg PVA'nın maliyeti 7,00 TL ve CMC'nin maliyeti ise 2,90 TL olarak belirlenmiştir. Ayrıca kullanım miktarları ve çalışma kapsamında verilen reçeteler incelendiğinde en yüksek kullanım oranı baz alındığında; 10 gramlık bir PVA kullanımı ile 100 gram miktarda bir karışımın hazırlanması ve 2 kilogramlık bir besleme toprağında kullanımı söz konusu olmaktadır. Diğer bir deyişle 0,07 krş maliyet ile 2 kg'lık bitki besleme toprağı oluşturulmaktadır.

Genel çerçevede bakıldığında çalışma sonuçları ile tekstil alanında farklı işlemler için kullanımı söz konusu olan ve kullanım fazlası olarak değerlendirilerek atık meydana getiren PVA, CMC ve kitosan malzemelerinden elde edilen miktarlar ile bitki besleme ve toprak geliştirme işlemlerinin yapılabilir olduğu, yapay gübre kullanımı ile kıyaslandığında maliyetler açısından uygun olduğu ve bu durum ile hem sürdürülebilir tarım uygulamalarına bir alternatif, hem de sıfır atık projelerine bir destek niteliğine sahip alternatif ve maliyeti uygun bir yöntemin meydana getirildiği söylenebilir.

## Teşekkür

Çalışma kapsamında Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi Bitki Besleme Bölümü serasının kullanımı ve bitki analizleri konusunda katkılarından dolayı Prof. Dr. İbrahim Erdal ve Doçent Dr. Zeliha Küçükyumuk'a teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

1. Agren, G. I. & Ingestad, T. (1995). Plant nutrition and growth: Basic principles. *Plant and Soil*, 168, 15 – 20.
2. Akbulut, Y. (2014). *Tekstil Baskıcılığında Kullanılan Bazı Kivamlaştırıcıların Tarıma Uygulanabilirliği*. (Master's thesis, Süleyman Demirel Üniversitesi).
3. Akbulut, Y. & Oktav Bulut, M. (2015). Tekstilde kullanılan bazı biyopolimerlerin tarıma uygulanabilirliği. *Journal of YEKARUM*, 3 (1), 35 – 44.
4. Aly, S. M. & Letey, J. (1990). Physical Properties of Sodium-Treated Soil as Affected by Two Polymers. *Soil Science Society of America Journal* 54, 501 – 504.
5. Aynacı, D. & Erdal, İ. (2016). Evsel Atıklardan Elde Edilen Kompostun Mısır ve Biberin Gelişimi ve Besin Elementi İçeriğine Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (1), 123 – 128.
6. Çakmak İ. (2002). Plant nutrition research: Priorities to meet human needs for food insustainable ways. *Plant and Soil*, 247, 3 – 24.
7. Du, C., Zhou, J. & Shaviv, A. (2006). Release Characteristics of Nutrients from Polymer-coated Compound Controlled Release Fertilizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 223 – 230.
8. El-Hady, A., Ebtisam, I. & Dardiry, E. (2006). Improving hydrophysical properties quality of compost. *Journal of Applied Sciences Research*, 2 (12): 1137 – 1141.
9. Erdal, İ., Turan, M.A. & Taban, S. (2003). Farklı Özelliklerdeki Topraklarda Yetiştirilen Mısır Bitkisinin Gelişimi ile Besin Elementi İçeriklerine Çinko Uygulamasının Etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 9 (3), 334 – 339.

10. Han, X., Chen, S. & Hu, X. (2009). Controlled-Release Fertilizer Encapsulated by Starch/Polyvinyl Alcohol Coating. *Desalination*, 240, 1(3), 21 – 26.
11. Hanay, A. (1991). Organik materyal uygulamasının toprakların infiltrasyon parametrelerine etkileri üzerine bir araştırma. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2), 43 – 53.
12. Jones, Jr. J. B., B. Wolf & H. A. Mills (1991). *Plant Analysis Handbook*. Micro-Macro Publishing, Inc., USA.
13. Kacar, B. (1972). *Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri*, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Uygulama Kılavuzu, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
14. Kacar, B. & İnal, A. (2010). *Bitki Analizleri*. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
15. Kacar, B. & Katkat, A. V. (2015). *Bitki Besleme*. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
16. Mengel, K., Kirkby, E. A., Kosegarten, H. & Appel, T. (2001). *Principles of Plant Nutrition*, Springer Dordrecht.
17. Mikkelsen, R. L., Behel Jr., A. D. & Williams, H. M. (1993). Addition of gel-forming hydrophilic polymers to nitrogen fertilizer solutions. *Fertilizer Research*, 36, 55 – 61.
18. Mikkelsen, R. L. (1994). Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertilizer Research*, 38, 53 – 59.
19. Miller R. O. (1998). *Microwave digestion of plant tissue in an closed vessel*. In: Kalra, Y. P., editör. Handbook of reference methods for plant analysis. CRC Press, USA: Newyork, pp. 69 – 73.
20. Müftüoğlu, N. M., Türkmen, C. & Çıkılı, Y. (2014). *Toprak ve Bitkide Verimlilik Analizi*. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
21. Nirmala, A. & Thirupathiah, G. (2019). Hydrogel/superabsorbent polymer for water and nutrient management in horticultural crops-review. *International Journal of Chemical Studies*, 7 (5), 787 – 795.
22. Oktav Bulut & M., Elibüyük, U. (2017). *Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi*. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(2), 213 – 219.
23. Öztaş, T., Özbek, A.K. & Aksakal, E.L. (2002). Structural developments in soils treated with polyvinylalcohol. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Land Use and Management*, 10-13 June, Çanakkale, pp. 143 – 148.
24. Pretty, J. (2008). Agricultural sustainability: concepts, principles and evidence. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 363, 447 – 465.
25. Riberio, V. J., Mattiello, E. M., Silva, D. J. & Vergütz, L. (2020). Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers. *Australian Journal of Crop Science*, 14 (5), 782 – 787.
26. Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
27. Tisdall, J. M. & Oades, J. M. (2006). Organic Matter and Water-stable Aggregates in Soils. *European Journal of Soil Science*, 33(2), 141 – 163.
28. Verdonck, O. (1984). New developments in the use of graded perlite in horticultural substrates. *Acta Horticulturae*, 150, 575 – 581.
29. White, P. J. & Brown, P. H. (2010). Plant nutrition for sustainable development and global health. *Annals of Botany*, 105, 1073 – 1080.
30. Yılmaz, E. & Alagöz, Z. (2008). Toprak Bozulması. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (45), 58 – 65.
31. Zhang, K., Peschel, D., Baucker, E., Groth, T. & Fischer, S. (2011). Synthesis and characterisation of cellulose sulfates regarding the degrees of substitution, degrees of polymerisation and morphology. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1659 – 1664.
32. Zarcinas, B. A., Cartwright, B. & Spauncer, L. P. (1987). Nitric acid digestion and multielement analysis of plant material by inductively coupled plasma spectrometry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 18, 131 – 147.

# A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF THE EMPUSIDAE, TARACHODIDAE AND MANTIDAE (DICTYOPTERA: MANTODEA) FAUNA OF ASPAT (STROBILOS), BODRUM, MUĞLA, WESTERN TURKEY

Nilay Gülperçin<sup>1\*</sup>, Abbas Mol<sup>2</sup>, Serdar Tezcan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Natural History Application and Research Center, Ege University, Bornova, Izmir, Turkey

<sup>2</sup>Health Academy, Department of Emergency Aid and Disaster Management, Aksaray University, Aksaray, Turkey

<sup>3</sup>Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, Ege University, Bornova Izmir, Turkey

## Abstract

This paper maintains data about the Mantodea (Dictyoptera) fauna from Aspat (Strobilos) province of Bodrum, Muğla, Western Turkey. Species were collected using different methods namely, handpicking on vegetation, handpicking on the ground, handpicking under stone, light trap, bait trap and sweep net sampling. Sampling took place at two weeks' intervals during the years of 2008 and 2009. At the end of this research, three species belonging to three families of Mantodea were specified. Those are *Empusa fasciata* Brullé, 1832 (Empusidae), *Iris oratoria* (Linnaeus, 1758) (Tarachodidae) and *Mantis religiosa* (Linnaeus, 1758) (Mantidae). Sweeping net is the effective method (40.48%) in sampling and light trap (35.71%) method followed it. All three species were sampled in both years. *E. fasciata* was sampled in March-May, while *I. oratoria* was sampled in March-December and *M. religiosa* was sampled in June-November. Among those species *Iris oratoria* was the most abundant one. All these species have been recorded for the first time from Muğla province of Turkey.

**Keywords:** Empusidae, Tarachodidae, Mantidae, Mantodea, Dictyoptera, fauna, Turkey

## 1. Introduction

With the works carried out in Anatolia which is a very rich open air museum, numerous civilizations reaching from past to present are being unearthed and these areas open up to cultural tourism.

Recently, in Turkey as in the world, with cultural tourism supporting nature and agricultural tourism together has begun to stand out. In this context, an interdisciplinary project was conducted in the ancient city and its surroundings known for its history going back to the B. C. 7th Century and formerly called Strobilos, today called Aspat, and the subject was discussed in different aspects (Diler, 2010).

In this paper, aiming to reflect the results of the first interdisciplinary research in an ancient city in Turkey, during the studies conducted in Aspat region, the species belonging to the Empusidae, Tarachodidae and Mantidae (Dictyoptera: Mantodea) were considered faunistic aspect and, evaluated in terms of the method of collection and their seasonal presence.

Mantodea fauna of Turkey is quite rich and a total of 25 species belong to four families occurring in Turkey. Those are Amorphoscelididae (one species), Empusidae (four species), Eremiaphilidae (four species) and Mantidae (16 species) (Caesar et al., 2015; Tezcan, 2020).

## 2. Material and Methods

In this study, Empusidae, Tarachodidae and Mantidae (Insecta: Mantodea) samples collected from Aspat (Strobilos) (27°26'E and 37°02'N), Bodrum, Muğla, western Turkey have been evaluated. Material have been sampled in 500 hectares of area. Species were collected using four methods: handpicking, light trap, bait trap and sweep net sampling. Sampling took place at two weeks' intervals between the years of 2008 and 2009. For each species, after collection date and method, number of specimens and their gender were given. If the material

**\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):**

Nilay GÜLPERÇİN; Ege University, Natural History Application and Research Center, Ege University, Bornova, Izmir, Turkey

Geliş (Received) : 28.08.2020

Kabul (Accepted) : 11.11.2020

Basım (Published) : 31.12.2020



damaged, gender was been given as following format: “male/female?”. All the specimens studied were kept in the collection of Lodos Entomological Museum, Turkey (LEMT) of Ege University, Izmir and Aksaray University, Entomology Museum (A. Mol Coll.), Aksaray, Turkey. In the identification of material, Karabağ et al. (1974), Demirsoy (1975, 1977) and Salman (1978) have been followed.

### 3. Results

In this study, two specimens in one species belong to family of Empusidae; 31 specimens in one species belong to family of Tarachodidae; nine specimens in one species belong to family of Mantidae have been given. As a result of this research, a total of 42 specimens from three species were recorded for the first time in this province.

#### 3.1. Family: Empusidae

##### 3.1.1. *Empusa fasciata* Brullé, 1832

**Distribution in Turkey:** Recorded from Amasya, Ankara, Antalya, Bursa, Edirne, Erzurum, Eskişehir, Hatay (Antakya), İstanbul, İzmir, Kahramanmaraş, Konya, Malatya, Manisa, Niğde (Uvarov, 1930; Karabağ, 1958; Karabağ et al., 1974; Demirsoy, 1977; Çıplak & Demirsoy, 1997), Amasya, Ankara, Antalya, Artvin, Bursa, Diyarbakır, Elazığ, Erzincan, Erzurum, Hakkari, Hatay, İstanbul, İzmir, Konya, Manisa, Niğde, Siirt, Sinop, Şırnak, Van (Kemal & Koçak, 2014, 2015). This is the first locality record from Muğla province (Figure 1).

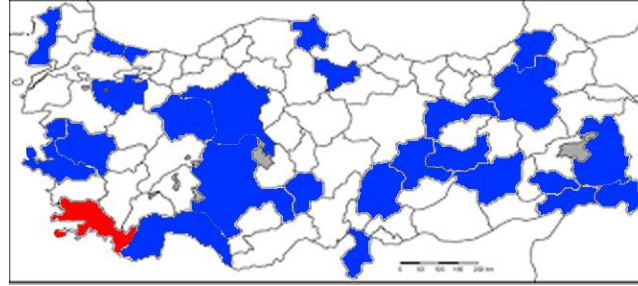


Figure 1. Distribution of *Empusa fasciata* Brullé, 1832 in Turkey.

**Material examined:** Muğla, Bodrum, Aspat, 29.III.2008, by handpicking, 1 male; 01.V.2009, by handpicking, 1 male. Totally 2 specimens.

#### 3.2. Family: Tarachodidae

##### 3.2.1. *Iris oratoria* (Linnaeus, 1758)

**Distribution in Turkey:** Recorded from Ankara, Balıkesir, Bursa, Elazığ, Erzurum, Hakkari, Hatay, İstanbul, İzmir, Mersin (Demirsoy, 1977; Çıplak & Demirsoy, 1997), Isparta (Avcı et al., 2005), Ankara, Bursa, İzmir, Mersin, Van (Koçak & Kemal, 2010), Balıkesir (Sevgili et al., 2011), Adana, Gaziantep, Mersin (Kment, 2012). This is the first locality record from Muğla province (Figure 2).

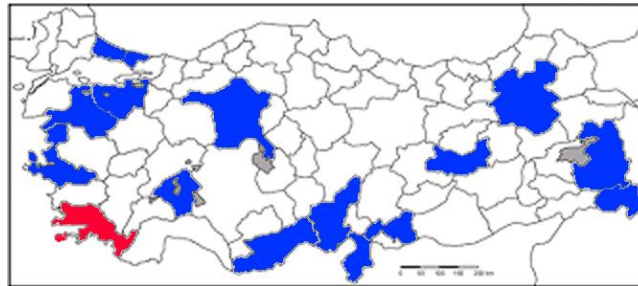


Figure 2. Distribution of *Iris oratoria* (Linnaeus, 1758) in Turkey.

**Material examined:** Muğla, Bodrum, Aspat, 29.III.2008, by handpicking, 1 female; 10.05.2008, by hand, 1 male; 01.V.2009, by handpicking, 1 male; 29.VI.2009, by sweep net, 1 male/female?; by sweep net, 1 male; 19.VII.2009, by sweep net, 1 male/female?; by sweep net, 3 females; light trap, 1 male; 09.VIII.2009, by light trap, 3 males; 24.VIII.2009, by sweep net, 1 male; 17.IX.2009, by light trap, 3 males; 16.X.2009, by sweep net, 1 female; by bait trap, 1 male/female?; by light trap, 5 males; 1 female; by handpicking under stone, 1 male; 13.XI.2009, by sweep net, 1 male; by sweep net, 2 females; 26.XII.2009, by handpicking on the ground, 1 male; by handpicking under stone, 1 female. Totally 31 specimens.

### 3.3. Family: Mantidae

#### 3.3.1. *Mantis religiosa* (Linnaeus, 1758)

**Distribution in Turkey:** Recorded from Ağrı, Ankara, Artvin, Bursa, Erzurum, Hakkari, Hatay, İstanbul, İzmir, Kars, Manisa, Mersin, Samsun, Zonguldak (Karabağ, 1958; Karabağ et al., 1974; Salman, 1978), Ankara (Memişoğlu et al., 1986), Antalya (Yayla, 1983; Yayla et al., 1995), Malatya (Çıplak & Demirsoy, 1997), Isparta (Avcı et al., 2005), Mersin (Çetin & Alaoğlu, 2005), Burdur (Aydın & Avcı, 2010), Balıkesir (Sevgili et al., 2011), Artvin (Sert et al., 2013), Bartın (Sert & Kabalak, 2013), Hatay (Kemal & Koçak, 2015). This is the first locality record from Muğla province (Figure 3).

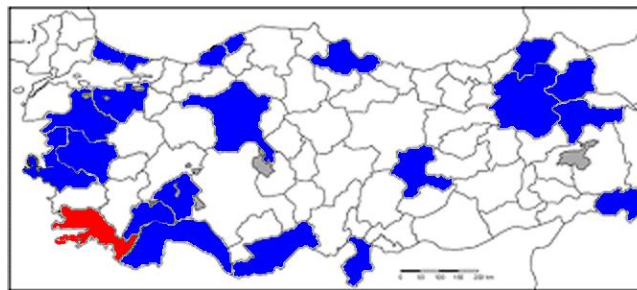


Figure 3. Distribution of *Mantis religiosa* (Linnaeus, 1758) in Turkey.

**Material examined:** Muğla, Bodrum, Aspat, 01.VIII.2008, by sweep net, 1 female; 29.VI.2009, by sweep net, 1 male; 1 male/female?; by handpicking on the ground, 1 male; 19.VII.2009, by sweep net, 1 male; 1 female; by light trap, 1 male; 16.X.2009, by light trap, 1 male; 13.XI.2009, by sweep net, 1 male. Totally 9 specimens.

## 4. Discussion

As a result of this study, three species were determined. Amongst those species *I. oratoria* were the most abundant one. All species in this study, have been recorded for the first time from Muğla province of Turkey in 2008 and 2009. The number of specimens collected only in 2008 was four (9.52 %) and in 2009 was 38 (90.48 %).

During the study, sampling was made with six different methods and according to these methods, the distribution of the species can be seen in Table 1. When the number of the species captured by these methods was examined, two taxa were collected by handpicking on vegetation, handpicking on the ground, sweep net, light trap, one by handpicking understone and bait trap.

The distribution of the samples collected during this study by sampling months and years is given in Table 2. *E. fasciata* was sampled in March-May, while *I. oratoria* was sampled in March-December and *M. religiosa* was sampled in June-November.

Those three species occurring almost all regions of Turkey except high and cold areas (Demirsoy, 1977). Their distribution in Turkey were given in Figures 1-3 in the light of recent researches.

Table 1. Status of the studied species according to sampling methods

Species	Sampling methods						Total (Number)
	Handpicking on vegetation	Handpicking on the ground	Handpicking under stone	Sweeping net	Light trap	Bait trap	
<i>Empusa fasciata</i> Brullé, 1832	2	0	0	0	0	0	2
<i>Iris oratoria</i> (Linnaeus, 1758)	3	1	2	11	13	1	31
<i>Mantis religiosa</i> (Linnaeus, 1758)	0	1	0	6	2	0	9
<b>Total number of individuals</b>	5	2	2	17	15	1	42
<b>Rate (%)</b>	11.91	4.76	4.76	40.48	35.71	2.38	100
<b>Total number of taxa</b>	2	2	1	2	2	1	3

Table 2. Status of the studied species according to sampling periods

Species / subspecies	Months												Years	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	2008	2009
<i>Empusa fasciata</i> Brullé, 1832			+		+								+	+
<i>Iris oratoria</i> (Linnaeus, 1758)			+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Mantis religiosa</i> (Linnaeus, 1758)						+	+	+		+	+		+	+
<b>Total number of taxa</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

## Acknowledgement

This research was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK), Grant 107K234. We would like to thank project director Prof. Dr. Adnan Diler for his valuable contributions.

## References

1. Avcı M., Oğurlu I. & Sarıkaya O. (2005). Kaskak meşesi tabiatı koruma alanı faunası üzerine araştırmalar. Korunan Doğal Alanlar Sempozyumu, 8-10 Eylül 2005, SDÜ, Isparta, 599-606.
2. Aydın G. & Avcı A.B. (2010). Burdur İli anason (*Pimpinella anisum* L.), kişniş (*Coriandrum sativum* L.) ve rezene (*Foeniculum vulgare* Mill.) agro-ekosistemlerinde böcek biyolojik çeşitliliklerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14 (1): 38-45.
3. Caesar M., Roy R., Legendre F., Grandcolas P. & Pellens R. (2015). Catalogue of Dictyoptera from Syria and neighbouring countries (Lebanon, Turkey, Iraq and Jordan). Zootaxa 3948 (1): 071–092.
4. Çetin H. & Alaoğlu Ö. (2005). Mut ( Mersin ) İlçesinde zeytin ağaçlarında bulunan yararlı böcek türlerinin tespiti ve önemli türlerin populasyon değişimi. S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 19 (36): 59-65.
5. Çıplak B. & Demirsoy A. (1997). Mantodea (Insecta) fauna of Malatya vicinity (Turkey) and some remarks on the Mantises of Anatolia. Journal of Orthoptera Research, 6, 105–111.
6. Demirsoy A. (1975). Erzurum Bölgesi Orthoptera (Insecta) faunasının tespiti ve taksonomik incelenmesi. Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, 122 s.
7. Demirsoy A. (1977). Türkiye Faunası, Mantodea. Atatürk Üniversitesi Yayınları, Fen Fakültesi Yayınları, Araştırma Seri No: 55, Seri 8, Bölüm 4, Sayı 10, 53 s.
8. Diler A. (2010). Aspat (Strobilos) ve territoriumunda arkeolojik park yönetimi ve antik tarım alanlarına agro-turizm planlaması. 107K234 No'lu Tübitak Projesi Sonuç Raporu.
9. Karabağ T. (1958). Türkiye'nin Orthoptera Faunası (The Orthoptera Fauna of Turkey). Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayın. No: 81, 198 s., Şirketi Murettebiye Basımevi, İstanbul.
10. Karabağ T., Gümüştuyu İ., Balamir S. & Tutkun E. (1974). Türkiye Orthoptera faunasının tespiti üzerine araştırmalar (II). Bitki Koruma Bülteni, 14(1): 3-18.
11. Kemal M. & Koçak A.Ö. (2014). Illustrated and annotated list on the Entomofauna of Gören Mount (Van Province, East Turkey), with ecological remarks. I. Period of April-June 2014. Priamus (Suppl.), 33: 5-206.

12. **Kemal M. & Koçak A.Ö. (2015).** On the Pterygota fauna of Hatay Province (S. Turkey), based upon the info-system of the Cesa. *Cesa News*, 102: 16 – 233.
13. **Kment P. (2012).** First exact records of Mediterranean Mantis, *Iris oratoria* (Dictyoptera: Mantodea: Tarachodidae) from Croatia. -*Časopis Slezského zemského muzea Opava*, (A) 61: 43-48.
14. **Koçak A.Ö. & Kemal M. (2010).** List of the species of some pterygot orders recorded in the Province Van (East Turkey) and a description of a new species in the family Cicadidae (Insecta). *Priamus*, 12 (5): 130-149.
15. **Memişoğlu H., Özkan M. & Melan K. (1986).** Orta Anadolu Bölgesi çeltik alanlarında faunistik survey çalışmaları. *Bitki Koruma Bülteni*, 26 (3-4): 97-111.
16. **Salman S. (1978).** Ağrı, Kars ve Artvin İllerinin Orthoptera (Insecta) faunası üzerine taksonomik araştırmalar. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Erzurum, 184 s.
17. **Sert O., Şabanoglu B. & Fırat S. (2013).** A study on determination of insect fauna of Karagöl-Sahara Natural National Park (Artvin, Turkey). *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 41 (3): 225-234.
18. **Sert O. & Kabalak M. (2013).** A preliminary study on determination of insect fauna of Inkumu and its surrounding area (Bartın, Turkey). *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 41 (1): 59-65.
19. **Sevgili H., Demirsoy A.İ. & Durmuş Y. (2011).** Orthoptera and Mantodea fauna of Kazdağı (İda) National Park with data on the calling songs of some bush-crickets. *Turkish Journal of Zoology*, 35 (5): 631-652.
20. **Tezcan S. (2020).** Analysis of the insect fauna of Turkey and suggestions for future studies. *Munis Entomology & Zoology*, 15 (2): 690-710.
21. **Uvarov B.P. (1930).** Orthoptera collected by M. Sureya Bey in Turkey. *Eos*, 6 (4): 349-373.
22. **Yaşla A. (1983).** Antalya İli zeytin zararlıları ile doğal düşmanlarının tesbiti üzerinde ön çalışmalar. *Bitki Koruma Bülteni*, 23 (4): 188-206.
23. **Yaşla 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.

# COMPOSITE HYDROXYL ETHYL CELLULOSE MEMBRANE FOR HYDROGEN PURIFICATION

Tuba Ünügül<sup>1</sup>, Filiz Uğur Nigiz\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kocaeli University, 41380, Kocaeli, Turkey

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020, Çanakkale, Turkey

## Abstract

Hydrogen is an important fuel production chemical that is used both for generating electrical energy in fuel cells and in which many chemicals can be produced. Hydrogen can be produced either by chemical methods from petrochemical products or from biomass by fermentation. However, in order to use hydrogen as a fuel source, it must be separated from other waste gases. Although there are many methods used for separation, the most efficient, clean and inexpensive method is membrane gas separation. The effectiveness of this process depends on the membrane produced. In this study, hydroxy ethyl cellulose (HEC) and polystyrene sulfonic acid (PSSA) membranes was synthesized for selective separation of hydrogen from carbon dioxide. In order to increase the hydrogen selectivity, natural zeolite was incorporated into polymer matrix. The effects of HEC/PSSA ratio, and zeolite content on gas permeability and hydrogen selectivity were investigated. As the PSSA ratio increased in HEC matrix, both the hydrogen permeability and selectivity increased. The content of zeolite also increased the hydrogen gas separation performance. The highest selectivity of 5.69 was achieved when the HEC/PSSA ratio was 1 and the zeolite content was 20% (w/w). The separation results showed that the PSSA and natural zeolite showed a positive effect on hydrogen purification and the membranes can be considered as a hydrogen purification material.

**Key Words:** Hydrogen purification, polystyrene sulfonic acid, hydroxyl ethyl cellulose, composite membrane.

## 1. Introduction

Hydrogen (H<sub>2</sub>) is an important energy carrier to meet the “green energy” requirement and its energy content is higher than other clean energy sources (Rahman et al., 2015). It is known as a promising energy source for future zero-emission vehicles that will work with fuel cells. Hydrogen is either produced by petrochemical processes or produced by fermentation (biohydrogen) from waste. However, biohydrogen gases contain a lot of impurities that limits the use in fuel cell applications. After the fermentation process, the reactor contains hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, unconverted methane, and hydrogen sulfides. It is necessary to use advanced separation techniques to obtain pure hydrogen from these gases. Membrane gas separation (MGS) is an advanced technology (Kumar et al., 2017) where the hydrogen or other gases can be purified using selective membranes. The driving force in MGS is the pressure difference between the sides of the membranes. Membrane gas separation is a promising technology in terms of ease of maintenance, modularity, environmental friendliness, cheapness, and efficient use of energy (Bakonyi et al., 2013). The performance of the system is directly related to the membrane as well as the process conditions. For this reason, scientific studies are focus on the production of more selective, more permeable and more durable membranes.

Non-porous membranes are used in the gas separation process (Abedini & Amir, 2010; Bernardo et al., 2009). Gases pass through the space between the membrane material molecules, which are often Angstrong size, and their transcription fields can be extended as required. Driving force is the pressure difference which is created between the sides of the membranes and chemical potential gradient (Ulbrich, 2006). Since a non-porous membrane is used in this system the separation process can be explained according to the dissolution-diffusion mechanism. According to this model, one of the components in the feed side, which is in high pressure, dissolves on the surface of the membrane, diffuses across the membrane and desorbs to the low-pressure side of the membrane (Sanders et al., 2013). The most important factors affecting the passage of the desired component in the diffusion step are the size of the structural gaps of the membrane, the size of the gas to pass through and the diffusion rate of the

### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Filiz UĞUR NİĞİZ; 2Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,  
Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020, Çanakkale, Turkey.

Geliş (Received) : 12.11.2020

Kabul (Accepted) : 03.12.2020

Basım (Published) : 31.12.2020

components. In case an inorganic material is used, the gas passes through the membrane occurs within the cage or holes of particles that do not change with the operating conditions. In case of a polymeric material usage, it is possible to change the gas permeability during the process since the transition occurs within the void spaces (free volume) between polymeric chains. The structural movement of the polymer varies depending on the operating conditions and the void volume changes with these movements. Gas separation with the polymeric membrane is a commercialized technique. Polymeric membranes are more widely available, low cost, and can be modified according to which gas is desired to be separated. Their lifetime is short, and their permeability values vary according to the operation conditions. In addition, an increase-decrease effect is generally observed between the permeability and selectivity of polymeric membranes (Han et al., 2010). In other words, when permeability increases, selectivity values decrease frequently. Blend membranes in which polymers are mixed with each other or mixed matrix membranes in which polymers are mixed with inorganic materials can be used to eliminate these disadvantages of polymers and increase their strength. In addition, it is possible to limit the gas transfer through the polymeric membrane by performing cross-linking (Yang & Chung, 2013; Sanders et al., 2013).

In this study hydroxyl ethyl cellulose and polystyrene sulfonic acid blend membranes have been synthesized and used for hydrogen separation from carbon dioxide as a model gas stream. The kinetic diameter of hydrogen gas (2.89 Angstroms) is less than that of carbon dioxide (3.30 Angstroms). Therefore, it is expected to obtain high hydrogen selectivity. Both the hydroxy ethyl cellulose (HEC) and polystyrene sulfonic acid (PSSA) polymers are hydrogen selective polymers due to the acid and hydroxyl groups in its structure. Therefore, blend membrane tends to solve hydrogen in its structure rather than carbon dioxide. In order to increase the diffusion selectivity, inorganic particle (natural zeolite) addition have been applied. The effect of zeolite addition and HEC/PSSA ratio on gas separation have been investigated in terms of the permeability (Barrer) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ideal selectivity results.

## 2. Materials and Methods

Hydroxy ethyl cellulose (HEC), glutaraldehyde (vol%50), polystyrene sulfonic acid were purchased from Sigma Aldrich, Turkey. Natural zeolites were kindly supplied from Rota Madencilik, Gebze. Acetone (98% of purity) and hydrochloric acid (37% of purity) were purchased from Merck Chemical, Turkey

### 2.1. Membrane preparation

For the preparation of the pristine HEC membrane, the aqueous solution containing 1.5% (by weight) was stirred at room temperature for 24 hours until to obtain a homogeneous solution. The solution was poured onto a polymethyl methacrylate (PMMA) surface and dried at 40 °C for two days. For the preparation of blend membranes, varying ratio of PSSA and HEC polymers are solved in water and stirred at room temperature for 24 hours until to obtain a homogeneous solution. The solution was poured onto a polymethyl methacrylate (PMMA) surface and dried at 40 °C for two days. HEC/PSSA weight ratio was changed from 0.5 to 2 and the membranes were identified according to the ratio of polymers (HEC/PSSA:2, HEC/PSSA:1.5, HEC/PSSA:1, HEC/PSSA:0.5). For the preparation of zeolite loaded HEC/PSSA membranes, equal weight of PSSA and HEC was solved in water and 5-20% of zeolite by weight were added to the solution according to the total polymer's weight. The solution stirred at room temperature for 24 hours until to obtain a homogeneous solution. The solution was poured onto a polymethyl methacrylate (PMMA) surface and dried at 40 °C for two days. In order to increase the membrane rigidity membranes were also crosslinked with glutaraldehyde (GA) in a crosslinking bath containing 1% of GA, 1% of HCl, 23% of water and 75 % of acetone (by volume). The crosslinking procedure had been applied for two hours, then membranes had been taken from the bath, washed with water and kept within filter paper until they were used in gas separation process.

### 2.2. Gas separation

The single gas permeability of the pristine and grapheme-nanoplate (GNP) incorporated membranes were measured by using membrane gas separation apparatus which is shown in Figure 1 (Nigiz, 2020). The single gas permeation apparatus consists of a stainless-steel membrane cell, pressure controller and a digital flowmeter.

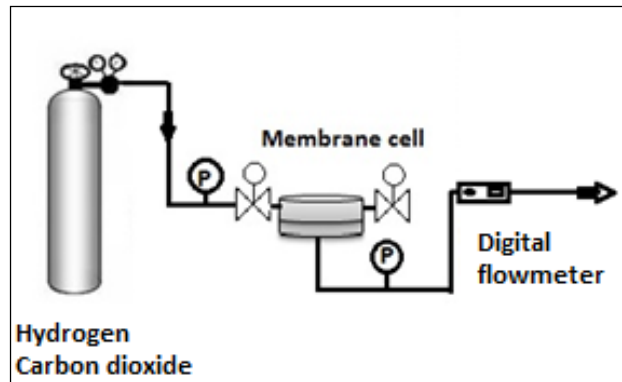


Figure 1. Single-gas membrane separation test unit (Converted from Nigiz, 2020).

The effective separation area of the membrane was 19.6 cm<sup>2</sup>. The trans-membrane pressure was 2 bar at the ambient temperature conditions. Gas permeability (P) was calculated using Equation 1;

$$P = \frac{F \cdot l}{\Delta p \cdot A} \tag{1}$$

where F (cm<sup>3</sup>/s) is the volumetric flow rate of the single gas, Δp (cmHg) is the trans-membrane pressure, A is the effective membrane area (cm<sup>2</sup>), l is the membrane thickness (cm). The unit of permeability (P) is Barrer (1 Barrer=10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup> s cmHg)). The ideal selectivity of the component H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> was calculated from the ratio of permeability of the hydrogen (P<sub>H2</sub>) to carbon dioxide (P<sub>CO2</sub>) using Equation 2;

$$\alpha_{H2/CO2} \propto \frac{P_{H2}}{P_{CO2}} \tag{2}$$

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization

In Figure 2, FTIR analysis of HEC/PSSA polymers containing different proportions of PSSA polymer can be seen. The peak appeared in 3250 cm<sup>-1</sup> is corresponding to the -OH stretching vibration. The intensity of the -OH peaks is slightly decreasing when the amount of PSSA increased in the HEC matrix. The peaks seen in the 2912 cm<sup>-1</sup> and 2850 cm<sup>-1</sup> regions can be attributed to the asymmetric and symmetric -CH<sub>2</sub> bending vibration in the HEC matrix. The intensity of these peaks is also decreasing with the increasing ratio of PSSA. The stretching vibration peaks of C-C in aromatic structure of PSSA is observed in the 1410 cm<sup>-1</sup> region and the intensity of the peak increases when PSSA ratio is increased. The characteristic O=S=O stretching vibration of PSSA is also seen at 1120 cm<sup>-1</sup> (Kandeel et al., 2018).

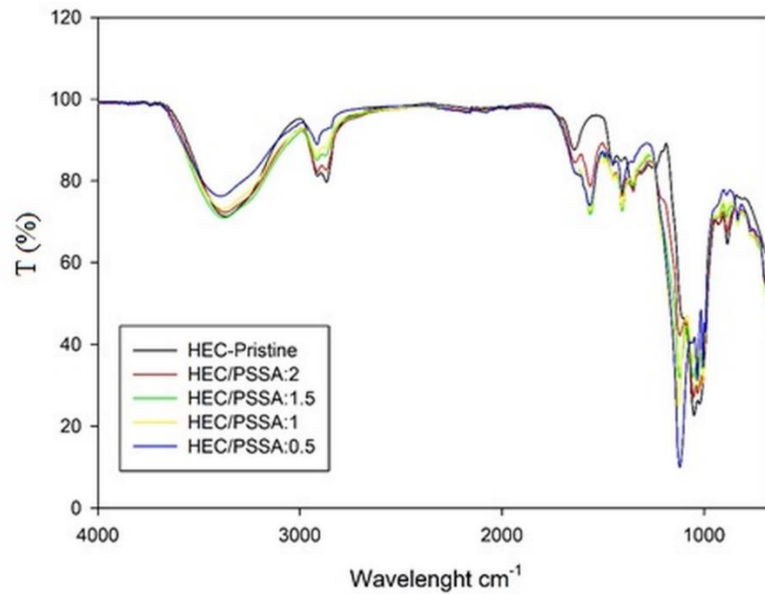


Figure 2. FTIR spectra of the pristine and HEC/PSSA blend membranes.

In Figure 3, FTIR spectra of the equal weight ratio of HEC and PSSA and different weight ratio of natural zeolite are seen. The region seen in the  $3254\text{ cm}^{-1}$  band is due to the  $-\text{OH}$  stretching vibration and the intensity of this peak decreased as the zeolite content is increased from 5wt.% to 20wt.%. The peaks seen in the  $2912\text{ cm}^{-1}$  and  $2850\text{ cm}^{-1}$  regions are asymmetrical and symmetrical  $-\text{CH}_2$  bending peaks. It is observed that the intensities of these peaks also decreased as the zeolite ratio is increased. The characteristic  $\text{Si-O-Al}$  peaks of zeolites are seen at around  $600\text{ cm}^{-1}$ .

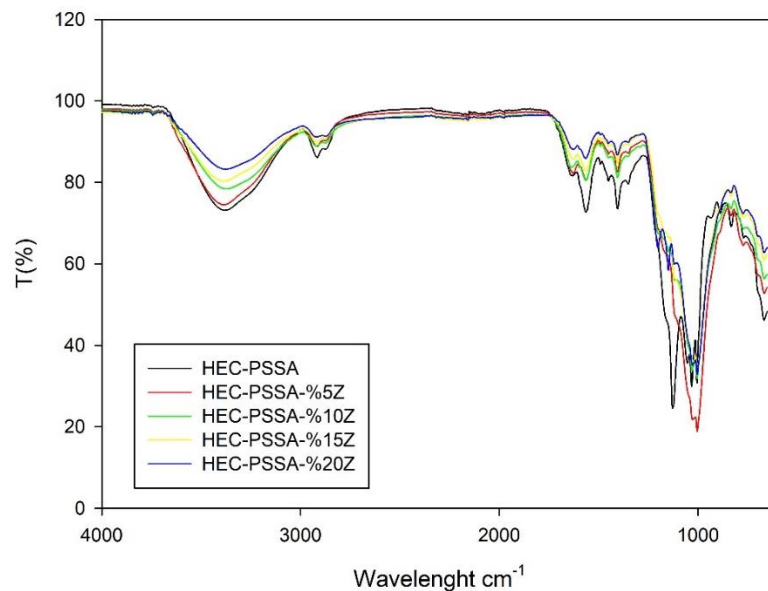


Figure 3. FTIR spectra of the HEC-PSSA blend and HEC-PSSA-zeolite mixed matrix membranes.

Gas passage in non-porous membranes occurs according to the dissolution-diffusion model. According to this model, there are two important factors affecting the gas permeability and selectivity in the membrane. The solubility selectivity of gases in the membrane, and the diffusion selectivity across the membrane. For solubility selectivity, the membrane must have an affinity for the substance to be separated. The close solubility parameters of the membrane and gas, their close polarities, and the appropriate chemical bond structure increase their solubility. The solubility values of the hydroxy ethyl cellulose for hydrogen and carbon dioxide are not much



different. Cellulose derivatives are known to be selective to hydrogen (Phair & Badwal, 2006). In the present study, PSSA has been added to the membrane matrix in order to increase the hydrogen permeability of the membrane. The permeability results of the gasses are shown in Figure 4.

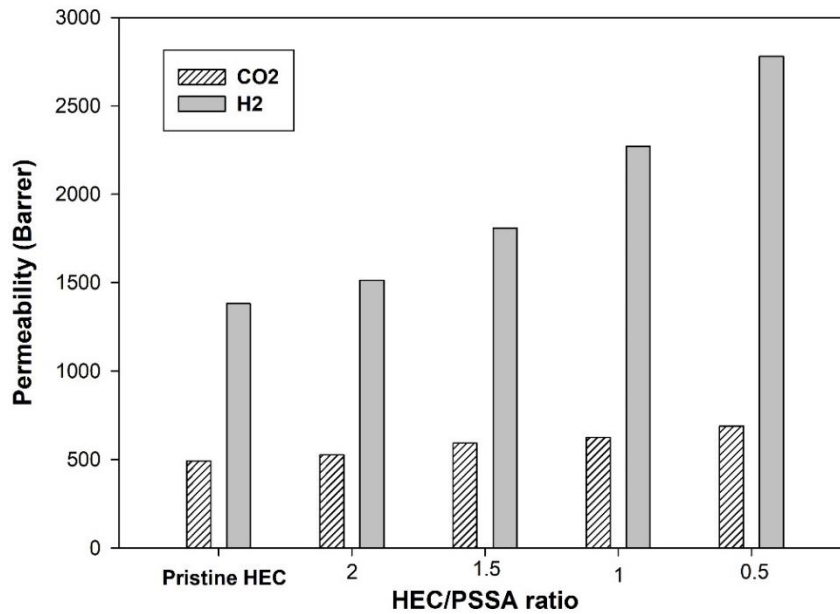


Figure 4. Permeability results of HEC-PSSA blend membranes.

Due to the styrene groups in the PSSA, it is seen that the permeability increases as this ratio increases (Phair & Badwal, 2006; Ockwig & Nenoff 2007). Though the carbon dioxide permeability increases in the figure, this increase is lower than hydrogen. Therefore, as seen in Figure 5, the hydrogen selectivity increased from 2.8 to 4 with the increase in PSSA ratio.

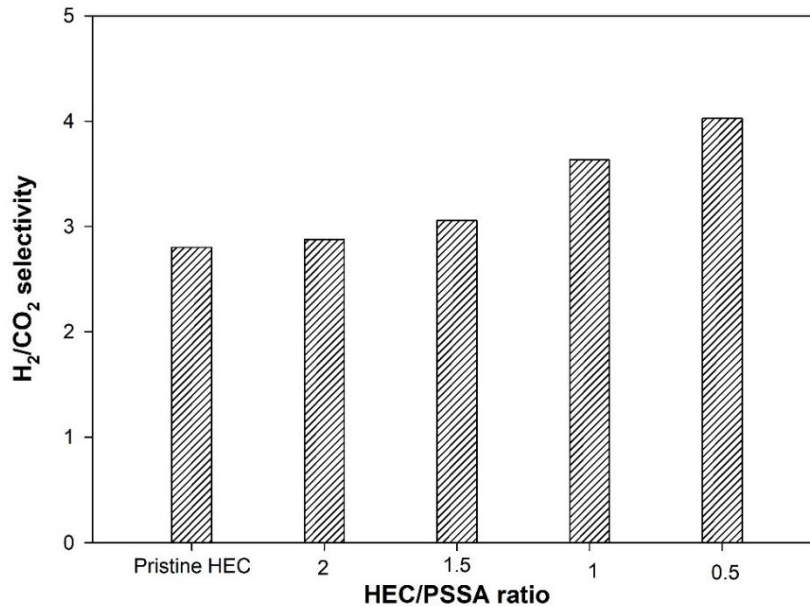


Figure 5. Selectivity results of HEC-PSSA blend membranes.

Figure 6 shows the effect of zeolite content on gas permeability. Natural zeolite was incorporated into HEC/PSSA:1 matrix. As seen in the figure, when the zeolite content increased from zero to 20wt.%, permeability

values decreased. One of the most important factors in the increase of selectivity in gases is the diffusion selectivity. Diffusion selectivity occurs when the diffusion rate of the target gas is higher than those of the other gasses. In a polymer, if the ambient conditions and other effects are stable, the only way to increase the diffusion selectivity is to change the transition pathway. Since the kinetic diameter of hydrogen gas is lower than that of carbon dioxide, the hydrogen/carbon dioxide ideal selectivity becomes relatively high even the polymer is not selective for one of the gasses. The diffusion of carbon dioxide can be slowed down by incorporating inorganic materials into the polymeric matrix. Therefore, hydrogen selectivity enhances. If the inorganic material shows a molecular sieve effect (to pass hydrogen and retain carbon dioxide), then the transition gap is becoming prominent. Hence, both permeability and selectivity values increase for hydrogen according to the "molecular sieve" transition mechanism. In this study, natural zeolite (clinoptilolite) was added to the membrane to increase both the permeability and selectivity of hydrogen. However, as can be seen from the experimental results (Figure 6), the permeability values decreased as the zeolite content increased inside the HEC/PSSA matrix. The probable reason for this is that the permeability values of the polymeric materials (HEC and PSSA) are much higher than those of zeolite.

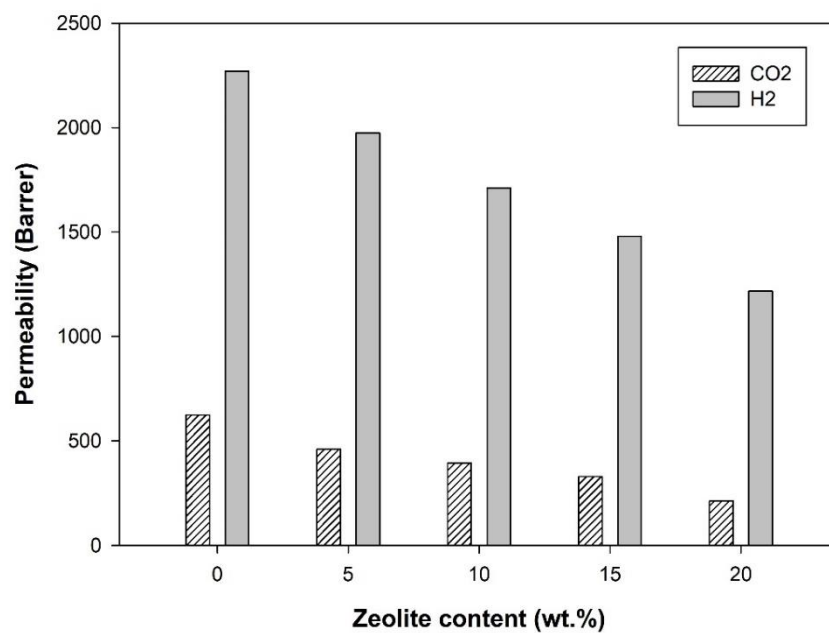


Figure 6. Permeability results of HEC-PSSA-zeolite mixed matrix membranes.

Figure 7 shows the effect of zeolite content on H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> selectivity. When the zeolite content increased from 0 wt.% to 20 wt.%, selectivity enhanced from 3.63 to 5.69 due to the restricted diffusion of carbon dioxide molecules through the membrane.

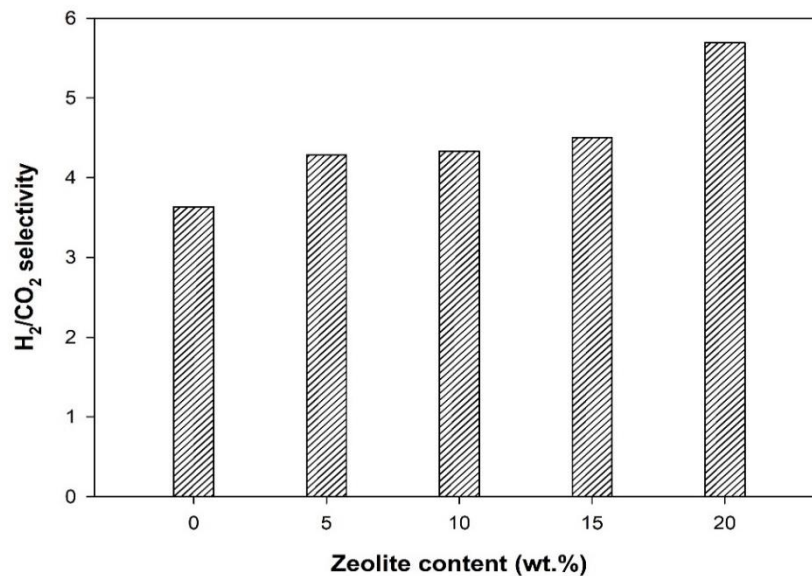


Figure 7. Selectivity results of HEC-PSSA-zeolite mixed matrix membranes.

#### 4. Conclusions

In this study, cellulose-based hydroxyl ethyl cellulose membrane was modified to increase the hydrogen permeability and selectivity of the membrane. First, the blend membrane was made by adding the hydrogen selective PSSA polymer. In this way, the hydrogen selectivity and permeability of the membrane are increased. Then, the natural zeolite was added to increase the diffusion selectivity of the blend membrane. The selectivity of the zeolite incorporated membrane enhanced from 3.63 to 5.69. According to this study, it has been proven that the gas separation performance can be increased with the modifications made to the membrane and the commercial usability of the produced membranes.

#### Acknowledgement

“This work was supported by the Office of Scientific Research Projects Coordination at Çanakkale Onsekiz Mart University. Grant number: FHD-2020-3294”.

#### References

1. **Abedini, R. & Amir, N. (2010).** Application of membrane in gas separation processes: Its suitability and mechanisms. *Pet. Coal*, 52, 69-80.
2. **Bakonyi, P., Nemestothy, K. & Belafi-Bako, K. (2013).** Biohydrogen purification by membranes: An overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes. *Int. J. Hydrog. Energy*, 38(23), 9673-9687.
3. **Bernardo, P., Drioli, E. & Golem, G. (2009).** Membrane gas separation: A review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638-4666.
4. **Han, J., Lee, W., Choi, J.M., Patel, R. & Byoung-Ryul, M. (2010).** Characterization of polyethersulfone polyimide blend membranes prepared by a drywet phase inversion Precipitation kinetics, morphology and gas separation. *J. Membr. Sci.*, 351, 141-148.
5. **Kandeel, H.S., Badawya, N.A., Hamadaa, A.A., El-Sayed, M., Fathy, M., Al-Gamal, A.A.G. & Moghny, T. A. (2018).** Desalination aspects of PSSA-g-PEG copolymer and its graphene composite membranes. *Int. J. Chem. Sci.*, 16(3), 277.
6. **Kumar, R., Saraswat, V.K. & Kumar, M. (2017).** Hydrogen gas separation with controlled selectivity via efficient and cost effective block copolymer coated PET membranes. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42(31), 19977-19983.
7. **Nigiz, F.U. (2020).** Synthesis and characterization of graphene nanoplate-incorporated PVA mixed matrix membrane for improved separation of CO<sub>2</sub>. *Polym. Bull.*, 77, 2405-2422.
8. **Ockwig, N. W. & Nenoff, T. M. (2007).** Membranes for hydrogen separation. *Chem. Rev.*, 107, 4078-4110.
9. **Phair, J.W. & Badwal, S.P.S. (2006).** Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production

- and future power generation. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7, 792–805.
10. **Rahman, S.N.A., Masdar, M.S., Rosli, M.I., Majlan, E.H. & Husaini, T. (2015).** Overview of biohydrogen production technologies and application in fuel cell. *Am. J. Chem.*, 5, 13-23.
  11. **Sanders, D.F., Smith, Z.P., Guo, R., Robeson, L.M., McGrath, J.E., Paul, D.R. & Freeman, B.D. (2013).** Energy-efficient polymeric gasseparation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), 4729–4761.
  12. **Ulbricht, M. (2006).** Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 2217–2262.
  13. **Yang, T. & Chung, T.S. (2013).** High performance ZIF-8/PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor. *Int. J. Hydrog. Energy*, 38, 229-239.

# HOSPITAL GARDENS AS URBAN GREEN AREAS: THE CASE OF TEKIRDAG (TURKEY)

Burçin EKİCİ\*

Namik Kemal University, Faculty of Fine Arts, Design and Architecture, 59030, TEKIRDAG.

## Abstract

Urban green areas are physical formations that directly affect the quality of life and space of the city in which they are located. In the study, it is aimed to ensure the recognition of the landscape plants that constitute the main component of the hospital gardens of Tekirdağ (Turkey) district and to reveal their usage conditions according to plant design principles. The material of the study is the woody plants in the gardens of hospitals in the Tekirdağ. In our study the plant material within the hospital gardens has been identified, the spatial suitability of these plants have been assessed considering their dendrological and ecological characteristics and the problems and solution proposals for these problems have been presented. With this study, the woody plant inventory of the hospital gardens was created and it was aimed to create a model that will be effective in creating the unity in terms of plant design in the hospital gardens and to constitute an example of plant usage for future physical development of the area.

**Key Words:** Urban green areas, hospital garden, plant design, Tekirdağ, Turkey.

## 1. Introduction

Urbanization caused by rapid population growth has increased the need for green space in this area. The negative impacts, which the cities offer to people; crowd, air pollution and intense working tempo, cause an increase in stress. Studies have shown that people who have green areas in their close vicinity experience an increase in coping with distress and a decrease in depressive thinking. Thus, the importance of looking at nature and its stress relieving effect began to be used in institutions for therapeutic purposes and green spaces where cities breathe gained importance.

In the 19th century, hospitals began to be built on large areas near the city, with a view and sunlight, leaving wide openings between buildings for gardening. Towards the end of the 19th century, new hospitals were built in areas far from the city center and residential areas. In order to benefit from the healing effects of nature, vistas were created with plants, garden and agricultural occupational therapies were added to the treatment programs (Serez, 2011).

In the health sector, from the 1950s to the 1990s, the healing effect of nature was completely avoided in hospitals. In this process, high-rise hospital buildings were built, natural ventilation was replaced by air conditioners, open terraces and balconies disappeared and nature and its healing effect was ignored. In the 21st century, the areas saved for open and green areas have been minimized due to the changes in the health World (Cooper- Marcus & Barnes, 1999). However, the recovery speed and processes of the patients are affected by the design principles of the hospitals as well as the treatment applied. Therefore, designs of hospitals should support gaining health, connecting to life, giving hope, keeping away from negative thoughts, resting, preventing boredom, providing comfort and enabling establishing a relationship (Ayan, 2009).

Outdoor areas around the hospitals are important for patients, staff and visitors to relax away from the building. For this purpose, entrance, routing, flooring and reinforcement elements, sitting areas, parking lots and vegetal materials reserved in the outdoor spaces are significant. In the scope of this research, herbal materials in hospital gardens will be evaluated. Planting studies vary according to environmental and climatic conditions, cultural, social and economic structure. The main purpose in planted areas is to create an ecological environment with vegetative elements while fulfilling aesthetic and functional requests (Atabeyoğlu & Bulut, 2012). Plants have many functions such as shielding, shading, soil protection, wind breaking and noise, dust and gas reduction (Erkmen, 2007).

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Burçin EKİCİ; Namik Kemal University, Faculty of Fine Arts, Design and Architecture, 59030, TEKIRDAG.

Geliş (Received) : 17.11.2020

Kabul (Accepted) : 13.12.2020

Basım (Published) : 31.12.2020

Plants contribute healing in long- term rehabilitation and care services by activating all senses. The studies of, investigating the traces on the human brain created by photographs of trees and natural landscapes and photographs showing an urban settlement area, revealed that alpha waves in the brain, which are signs of relaxation and comfort, are high in those who see natural scenery (Ulrich, 2002; Uslu, 2018). The researches conducted reveal the importance of green areas in hospitals and their immediate surroundings (Burchett et al., 2008; Çelem & Arslan, 1995; Khan et al., 2016). For this reason, the following should be taken into consideration in plant studies in hospital gardens;

- Medical and healing effects of plants should be considered.
- Plants that stimulate all the senses with their color, smell etc. should be used.
- Shadowing, visual buffering, and wind shielding features should be utilized.
- Wildlife habitat values are very important for hospital gardens, especially for birds and butterflies.
- It is very important to notice seasonal changes. People are connected to life by these seasonal changes.
- The use of thorny and poisonous plants should be avoided.
- Non- allergic plants that are resistant to insects and diseases should be preferred (Serez, 2011).

Hospitals within Tekirdağ province; Namık Kemal University Research Hospital, Private Star Medica Hospital, Tekirdağ State Hospital 1st and 2nd Section, Private Tekirdağ Yaşam Hospital, were examined in this research. The vegetative potential of the area was revealed by literature review and on- site observations.

## 2. Materials and Methods

The material of the study is the woody plants in the gardens of hospitals in the Tekirdağ. Tekirdağ is surrounded by Istanbul in the east, Kırklareli in the north, Çanakkale in the southwest, and the Marmara Sea in the south and southeast. The location is between 40° 36' and 41° 31' north latitude and 26° 43' and 28° 08' east longitudes (URL-1, 2020). The hospitals examined within the scope of the research; It consists of Namık Kemal University Research Hospital, Private Star Medica Hospital, Tekirdağ State Hospital 1st and 2nd Section, Private Tekirdağ Yaşam Hospital.

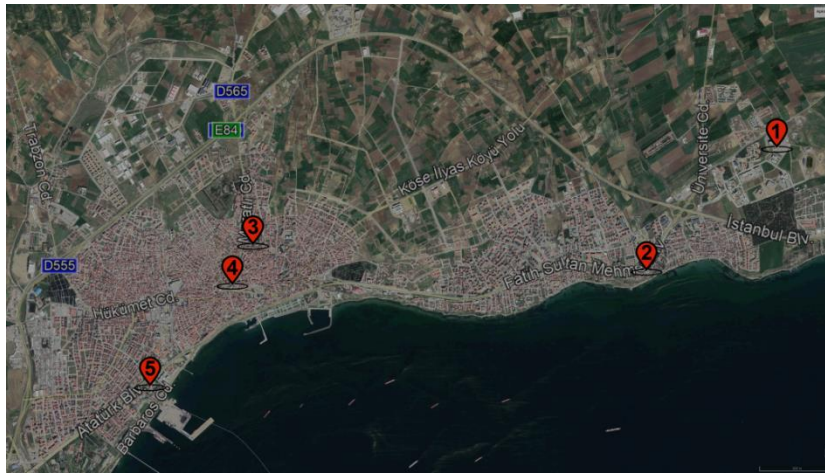


Figure 1. Research areas (Area 1: Namık Kemal University Research Hospital, Area 2: Private Tekirdağ Yaşam Hospital, Area 3: Private Star Medica Hospital Area, 4: Tekirdağ State Hospital 1st Section, Area 5: Tekirdağ State Hospital 2nd Section) (Google Earth 2020).

The planting practices that have been carried out since the foundation of the hospital gardens to the present day have been determined by land work taking advantage of the plan notes. In planting applications, the plant taxa planted in the hospital gardens and their dendrological characteristics and the functional and aesthetic uses according to plant design principles are taken into consideration. In terms of functional use; visual control, motion control, physical environment control and space creation features and in terms of aesthetic use; the size, shape, color and tissue suitability of plants have been evaluated.

Some references were used to gather information about plant material (Symonds & Chelimsy, 1958; Symonds & Merwin, 1963; Davis, 1965- 1985; Yaltrık, 1988; Brickell, 1996; Anşın & Terzioğlu, 1998; Yücel, 2005). In the

stages of synthesis and evaluation, which involve the use of plants for plant design purposes, some books were used (Korkut et al., 2010; Yılmaz & Irmak, 2004). In these research; dendrological characteristics of some plants, application areas and characteristic features were identified in terms of plant design.

Our study the plant material within the hospital gardens has been identified, the spatial suitability of these plants have been assessed considering their dendrological and ecological characteristics and the problems and solution proposals for this problems have been presented.

### 3. Results and Discussion

In the research, woody plants which constitute the main component of the open and green areas of hospital gardens in the Tekirdağ were determined, their usage conditions were revealed and they were evaluated in terms of planting design principles. In this context, a total of 30 woody plant taxa were identified, 23 of which were tree and 7 of which were shrub (Table 1, Figure 2). The plant material in the hospital gardens is mostly composed of exotic plants. Only 36.6% of the plants are natural and are found limited within the area (Table 2). This creates some problems in terms of the adaptation of plants to the field. In addition, it has been determined that most of these areas are covered with concrete and the use of plants is quite insufficient (Figure 3).



Figure 2. Plant species identified in the research areas.



Figure 3. Namık Kemal University Research Hospital, Private Tekirdağ Yaşam Hospital Tekirdağ State Hospital.

Table 1. Plant species identified in the hospital gardens.

Taxon Name	Research Area 1	Research Area 2	Research Area 3	Research Area 4	Research Area 5
<b>Trees</b>					
<i>Acer negundo</i>					✓
<i>Ailanthus altissima</i>	✓			✓	
<i>Catalpa bignonioides</i>				✓	
<i>Cedrus deodara</i>				✓	
<i>Celtis australis</i>	✓				
<i>Cercis siliquastrum</i>	✓				
<i>Cupressus arizonica</i>	✓				
<i>Cupressus sempervirens</i>				✓	
<i>Cupressus macrocarpa</i>					✓
<i>Cupressus macrocarpa</i> cv. "Goldcrest"	✓				
<i>Cupressus sempervirens</i>					✓
<i>Fraxinus excelsior</i>				✓	
<i>Juglans regia</i>				✓	
<i>Liquidambar orientalis</i>	✓				
<i>Pinus brutia</i>				✓	
<i>Pinus nigra</i>	✓	✓		✓	
<i>Pinus pinea</i>				✓	✓
<i>Platanus orientalis</i>	✓				✓
<i>Prunus cerasifera</i>	✓				
<i>Prunus serrulata</i>	✓				
<i>Robinia pseudoacacia</i> cv. "Umbraculifera"				✓	
<i>Salix babylonica</i>					✓
<i>Tamarix smyrnensis</i>					✓
<b>Shrubs</b>					
<i>Berberis thunbergii</i>				✓	
<i>Buxus sempervirens</i>	✓			✓	
<i>Juniperus chinensis</i>		✓			
<i>Ligustrum vulgare</i>					✓
<i>Nerium oleander</i>					✓
<i>Rosa</i> sp.					✓
<i>Yucca filamentosa</i>				✓	✓

#### 4. Conclusion

Green areas in hospital gardens contribute to the urban spaces due to their plant potential and species diversity. For this reason, necessary care should be given to the planting applications to be conducted within the hospital gardens and design studies should be done by taking advantage of the effects of plants such as creating space, orientation, screening, emphasizing, completing structural elements and controlling the physical environment. Because hospital gardens have positive effects on the psychology of the users and the recovery rate of the patients (Ulrich, 2002). Considering the size of the gardens in the research areas and the functions of the plants used, it has been observed that they are generally insufficient. In addition there is not green area in Private Star Medica Hospital.

In this study, for the evaluation of the woody plants of hospital gardens, a total of 30 plant taxa were identified. The majority of these plants (63.4%) are exotic and there are some problems in the area in terms of ecological conditions. The plants with the most intense adaptation problem are *Cercis siliquastrum*, *Prunus serrulata* and *Yucca filamentosa*. Other plants in the research areas are quite insufficient. In particular, there is no plant taxon in the garden of the Private Star Medica Hospital. However, these areas are very suitable for growing plants. Within



the scope of the research, landscape plants were determined which are suitable for Tekirdağ's ecological conditions and for using in hospital gardens.

With this study, the woody plant inventory of the hospital gardens was created and it was aimed to create a model that will be effective in creating the unity in terms of plant design in the hospital gardens and to constitute an example of plant usage for future physical development of the area.

It is suggested to increase the use of plants in the hospital gardens such as *Albizia julibrissin*, *Betula pendula*, *Ginkgo biloba*, *Koelreuteria paniculata*, *Liquidambar orientalis*, *Malus floribunda*, *Malus × purpurea*, *Melia azedarach*, *Salix babylonica*, *Tilia cordata*, *Acer campestre*, *Acer pseudoplatanus* and *Paulownia tomentosa* which create a sense of shading and space, and provide a higher visual dependent upon their autumn colors.

On the other hand, evergreen plants create interesting and pleasant views with fruits and interesting stem patterns in the winter season. Especially coniferous trees; It undertakes many functions such as curtain, shade, soil protection, wind breaking, noise, dust and gas reduction. The use of plants such as; *Abies nordmanniana* ssp. *bornmuelleriana*, *Cedrus atlantica*, *Cedrus deodora*, *Cedrus libani*, *Chamaecyparis lawsoniana*, *x Cupressocyparis leylandii*, *Picea abies*, *Picea pungens* can be suggested in research areas on this subject. The use of thorny and poisonous plants such as *Rosa* sp., *Yucca filamentosa* and *Nerium oleander* which are found in the research areas should be avoided. Instead of these, scented and visual plants such as *Abelia × grandiflora*, *Cornus sanguinea*, *Lavandula angustifolia* and *Philadelphus coronarius* may be preferred.

## References

1. Anşın R. & Terzioğlu S. (1998). *Doğu Karadeniz Bölgesi'nin Özellikle Trabzon Yöresinin Egzotik Ağaç ve Çalıları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayın No: 192, Trabzon, 132 pp.
2. Atabeyoğlu Ö. & Bulut Y. (2012). Evaluation of existing green spaces in Ordu city, *Ordu University Faculty of Agriculture Academic Journal of Agriculture*, 1 (2).
3. Ayan Ç. (2009). Investigation of landscape design criteria in hospitals in the case of Konya regional hospital, Master Thesis, Selcuk University, Institute of Science and Technology, Konya.
4. Brickell C. (1996). *A-Z Encyclopedia of Garden Plants*, The Royal Horticultural Society, Dorling Kindersley Limited, London, 1080 pp.
5. Burchett M., Torpy F. & Tarran J. (2008). Interior plants for sustainable facility ecology and workplace productivity, *In Proceedings of HMAA Conference*, Queensland, Australia: Faculty of Science, University of Technology, 7- 9.
6. Cooper- Marcus C. & Barnes M. (1999). *Healing Gardens: Therapeutic Benefits and Design Recommendations*, Wiley, New York.
7. Çelem H. & Arslan M. (1995). *Indoor Plants*, Tagey Publishing, Ankara.
8. Davis P. H. (1965-1985). *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*, Volume: 1- 2- 3- 4- 5- 6- 7- 8- 9, Edinburgh University Press, Edinburgh, 567- 581- 628- 657- 890- 825- 750- 632- 724 pp.
9. Erkmen N. (2007). A research on determining the supply and demand of design plants: in the case of Edirne province, Master Thesis, Trakya University Institute of Science Landscape Architecture, Tekirdağ.
10. Khan M. A., Amin N., Khan A., Imtiaz M., Khan F., Ahmad I., Ali A. & Islam B. (2016). Plant therapy: a nonpharmacological and noninvasive treatment approach medically beneficial to the wellbeing of hospital patients, *Gesunde Pflanzen*, 68, 191- 200.
11. Korkut A. B., Şişman E. E. & Özyavuz M. (2010). *Landscape Architecture*, Verda Publishing, ISBN: 97860558838109.
12. Serez A. (2011). Health gardens in the historical process, Master Thesis, İstanbul Technical University Institute of Science, İstanbul.
13. Symonds W. D. & Chelimsky S. V. (1958). *The Tree Identification Book*, William Morrow and Company, New York, 272 pp.
14. Symonds W. D. & Merwin A. W. (1963). *The Shrub Identification Book*, William Morrow and Company, New York, 379 pp.
15. Ulrich R. S. (2002). Health benefits of gardens in hospitals, Plants for People International Exhibition Floriade. [https://www.researchgate.net/publication/252307449\\_Health\\_Benefits\\_of\\_Gardens\\_in\\_Hospitals](https://www.researchgate.net/publication/252307449_Health_Benefits_of_Gardens_in_Hospitals).
16. URL-1 (2020) <http://www.tekirdag.gov.tr/cografı-durumu> (Accessed: 10/02/2020).
17. Uslu A. (2018). Horticultural therapy for mentally and physically disabled people, *Beyond the Horizon Science Journal*, 8 (1- 2).

18. **Yaltırık F. (1988).** *Dendrology Textbook II Angiospermae*, İstanbul University Publication No: 3509, Faculty of Forestry Publication No: 390, İstanbul.
19. **Yılmaz H. & Irmak M. A. (2004).** Erzurum kenti açık- yeşil alanlarında kullanılan bitki materyalinin değerlendirilmesi, *Ekoloji Dergisi*, 13 (52): 9-16.
20. **Yücel E. (2005).** *Ağaçlar ve Çalılar I*, Eskişehir, ISBN 975- 93746- 2- 5, 301 pp.