



Azo Boyarmaddelerinin Yasaklanması: Bebek ve Çocuk Giysilerinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması

Nilgün Becenen^{1*}

^{1*} Trakya Üniversitesi, Edirne Teknik Bilimler MYO, Türkiye, nilgunbecenen@trakya.edu.tr

(Dergiye gönderilme tarihi: 17 Kasım 2016, Kabul Tarihi: 13 Mart 2017)

Öz

Tekstil terbiyesi, ön terbiye, boya, baskı ve bitim işlemlerini kapsamaktadır. Ürüne istenilen özellikler kazandırmak için kimyasal madde kullanımı kaçınılmazdır. Kimyasal madde kullanımı da, insan sağlığına zarar vermeyecek düzeydeki limit değerlerin tespit edilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu çalışmada; bebek ve çocuk giysi üretiminde çevre yönetim sistemi uygulaması incelenmiştir. Çevre ve tüketicilerin korunması amacı ile kimyasal risklerin bertaraf edilmesine yönelik çalışmaların önemi vurgulanmıştır. İnsan ve çevre sağlığına zararlı azo boyarmaddelerinin kullanımının Avrupa Birliği ve Türkiye de yasaklanma nedenleri ve süreçleri araştırılmıştır. Bu amaçla; Türkiye de bebek ve çocuk giysilerinde; yasaklanmış azo boyarmaddelerinin olup olmadığı, yıkama ve ter haslık değerleri deneysel olarak belirlenmiştir.

Edirne ili Semt Pazarı ve ucuzluk pazarlarından temin edilen, direkt deri teması olan, değişik renklerde, 0-14 yaş arası bebek ve çocuk giysi numunelerinde; Avrupa'da (EC) No 1907/2006 sayılı REACH Yönetmeliğinin Ek XVII bölümünde ve Türkiye de Sağlık Bakanlığı, 15488 sayılı genelgesinde yer alan kanserojen aromatik aminlerin kullanılmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bebek ve çocuk giysileri için önemli olan ter ve yıkama haslık değerlerinin yüksek ve eko-tex kriterlerine uygun olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada; üretim döngüsü içerisinde zararlı kimyasalların üretimini, kullanımını ve dolayısıyla atık olarak çıkarılmasını engelleyen bir yaklaşımın kabul edilmesinin ve bu anlayışın yasalarla desteklenmesinin önemi belirgin olarak görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmadde, eko tekstil, haslık, yasaklı aril amin bileşikleri

Prohibition of Azo-Dyes: A Research of Usability on Baby and Children Clothings

Abstract

Textile finishing consists of pre-finishing, dye, printing and finishing transactions. It is inevitable to use chemicals in order to produce the desired properties on the product. Usage of chemicals makes it a necessity to asses limiting values that will not harm human health. In this study; The application of environmental management system in the production of baby and children clothes has been examined. The importance of studies that are aiming to eliminate chemical risks in order to protect environment and consumers, were emphasized. The causes and processes of the prohibition of the use of azo dyes harmful to human and environmental health in the European Union and Turkey have been investigated. For this purpose; In Turkey, baby and child clothes; The presence or absence of prohibited azo dyes, washing and sweat fastness values were determined experimentally.

In the samples of baby and child clothes of 0-14 years old, in different colors, which are direct skin contact obtained from Edirne regional market and cheap sale bazaar; It has been determined that the carcinogenic aromatic amines listed in Annex XVII of the REACH Regulation No 1907/2006 in Europe (EC) No 1907/2006 and in the Turkish Ministry of Health, 15488 are not used. It has also been found that sweat and wash fastness values which are important for baby and child clothes are high and meet eco-tex criteria. In this study, importance of endorsing an approach preventing production, usage and discharge as harmful chemicals within the production cycle was clearly observed.

Keywords: Azo-dye, echo tex, fastness, banned aryl amine compounds.

¹ Sorumlu Yazar: Trakya Üniversitesi, Edirne Teknik Bilimler MYO, Türkiye, nilgunbecenen@trakya.edu.tr

1. Giriş

Sentetik boyarmaddeler, doğal boyarmaddelerin kimyasal esaslarının araştırılması sonucunda geliştirilmişlerdir. 1870-1910 yılları sentetik boyaların altın devrini yaşadığı bir dönem olarak gösterilebilir. Bu tarihlerde elde edilmeleri ve uygulama yöntemleri ile ilgili birçok buluşlar boyarmadde endüstrisini, kimya endüstrisinin en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Günümüzde de ticari boyutlarda boyarmadde üretimi ve tüketimi, yeni boyarmaddelerin sentezlenmesi alanındaki çalışmalar devam etmektedir (Başer ve ark., 1990).

Sentetik boyarmaddeler, her alanda karşılaştığımız organik kimyasalların oldukça büyük bir grubunu temsil ederler. Azo boyar olarak tanımlanan maddeler, yapılarında bir azo grup (N=N-) barındıran sentetik boyalardır. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi, çok sayıda azo boyarmadde elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu gruptaki boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilmektedirler (Başer ve İnancı, 1990).

Boyalar, genel olarak karmaşık ve yüksek molekül ağırlıklı, bileşiklerdir. Kimyasal yapıları itibarı ile ısıya, suya ve birçok kimyasala direnç gösterebildikleri ve kompleks sentetik yapılarından dolayı dekolizasyonları oldukça zordur. Ayrıca bu atıkların canlılar için zehirli ve kanserojen oldukları kanıtlanmıştır (Fu ve ark.,2001; Li ve ark.,2008).

Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın yaygınlaşması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışındaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, doğal kaynakların daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin bozulması giderek çok daha ciddi bir boyuta ulaşmıştır.

Tekstil boyarmaddelerinin büyük bir kısmı kanserojen olan aromatik bileşiklerin türevleridir. Benzen ve benzenden türeyen bazı aromatik hidrokarbonların kanserojen oldukları bilinmektedir. Bu bileşiklerin fazla miktarda kullanılması insan sağlığı ve çevre açısından tehdit unsuru oluşturmaktadır (Kaykıoğlu ve ark., 2006). Alman cilt kliniklerinde yapılan araştırmalar, alerjik reaksiyonların % 2' sinin tekstil ürünleri kaynaklı olduğunu göstermektedir. Özellikle dispersiyon boyarmaddelerinin sentetik liflerden çözülerek deride alerjiye neden olduğu bilinmektedir. 70' li yıllarda literatüre katılan "çorap boyası alerjisi" (Strumpffarbenallergie) fenomeninin yerini 90' lı yıllarda "Leggins-allergien" terimi almıştır. Hatch ve Maibach' a göre 49 boyarmadde temas halinde alerjik reaksiyonlara sebebiyet vermektedir (Pan ve Sun, 2011). Burada bahsedilen boyarmaddelerin büyük çoğunluğu dispersiyon boyarmaddelerdir. Ayrıca aromatik aminlere parçalanabilen azo boyarmaddelerinde bulunan p-fenilendiamin de alerjik reaksiyonlara neden olduğu tespit edilmiştir (Kurtuluş ve Şenol, 2004).

Azo boyar maddeleri, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmalarına karşın, biyolojik olarak parçalamaya dirençli olmaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar (Karataş, ve Dursun, 2007). Yüksek organik, inorganik kirlilik ve yoğun renk içeriği azo boyama atık sularının en belirgin özelliklerindedir. Bu sebeple azo boyar madde içeren atık sular

çevresel açıdan ciddi tehdit yaratmaktadır (Yoo ve ark., 2000; Balpetek ve Gülümser , 2014).

Aromatik aminlere maruz kalan insanlar ile kanser arasındaki ilişki en erken 1895 yılında Rehn, tarafından rapor edilmiştir. Raporunda boya endüstrisinde çalışanlar arasında mesane kanserinin fazla olduğuna işaret etmiştir (Coşkunses, 2008). 1988 yılında MAK (Menschliche Arbeits Konantration) komisyonu, indirgen parçalanma ile açığa çıkan aminlerin kanser oluşturma riski taşıdığını bildirmiştir. Azo boyarmaddelerinde indirgen parçalanmayla sözü geçen aminlerin oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Zararlı aminler, MAK III A1 (insanlarda kanserojen) ve MAK III A2 (hayvan araştırmalarına göre kanserojen) olarak sınıflandırılmıştır (Tablo 1-2 de) (Pielesz, 1999).

Tablo 1.MAK III,A1(insanlarda kanserojen) (Pielesz, 1999).

İsim	Cas No
4-aminodifenil	92-67-1
Benzidin	92-87-5
4-kloro-o-toluidin	95-69-2
2-naftilamin	91-59-8

Tablo 2.MAK III, A2(hayvanlarda kanserojen) (Pielesz, 1999).

İsim	Cas No
o-aminoazotoluen	97-56-3
2-amino-4-nitrotoluen	99-55-8
p-kloro anilin	106-47-8
2,4-diaminoanisol	615-05-4
4,4'-diaminodifenilmetan	101-77-9
3,3'-diklorobenzidin	91-94-1
3,3'-dimetoksibenzidin	119-90-4
3,3'-dimetilbenzidin	119-93-7
3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetan	838-88-0
p-kresol	120-71-8
4,4'-metilen-bis-(2-kloroanilin)	101-14-4
4,4'-oksidianilin	101-80-4
4,4'-tiyodianilin	139-65-1
o-toluidin	95-53-4
2,4-toluendiamin	95-80-7
2,4,5-trimetilanilin	1- 37-17
o-anisidin	90- 04-0
2,4-xylidin	95-68-1
2,6-xylidin	87-62-7

Gelişen teknoloji, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. İncelen ozon tabakası, azalan yeşil alanlar, artan hava ve su kirliliği gibi olumsuzluklar karşısında, özellikle gelişmiş ülkelerde duyarlı bir kamuoyu oluşmaya başlamıştır. Hem sanayileşmeyi sürdürmek hem de çevreyi koruyabilmek için yeni tedbirler düşünölmeye başlanmıştır. Yapılan araştırmalar kirlettikten sonra temizleme maliyetinin, kirletmeden önce alınacak önlemlerin maliyetinden daha fazla olduğunu göstermektedir. Bozulan eko sistemin tekrar eski haline getirilmesinin güçlükleri de ortadadır.

Tekstil üretiminde kullanılan boyarmadde ve yardımcı kimyasalların insan ve çevreye olan zararlı etkileri görülünce, ekolojik etkileri incelenmeye başlanmıştır. Fonksiyonel tekstil üretiminde kimyasal madde kullanımının kaçınılmaz oluşu, kimyasal madde kullanımında insan sağlığına zarar vermeyecek düzeydeki limit değerlerin tespit edilmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Bu bağlamda çevre ve insan sağlığına uygun tekstil üretimini esas alan Ekolojik Tekstil kavramı 1990'lı yılların başında ortaya çıkmıştır. Ekolojik tekstil veya eko tekstil; elyaf halinden, kullanıma hazır ürün oluncaya kadar ki tüm işlem basamaklarında, çevre gözetilerek üretilmiş üründür. Bu kavram kullanım aşamasında kullanıcıya zarar vermeyen ve kullanıldıktan sonra atılan ürünün tekrar geriye kazanılması (recycling) veya çevreye zararsız ürünlere dönüşebilmesini kapsamaktadır (Bayraktar, 2005). Ekolojik ve organik ürünlere yönelim, çevre kirliliğini azaltmayı, tüketici sağlığı ile birlikte tekstil ve hazır giyim sektörlerinde çalışanların sağlık koşullarını da ciddiye alarak çevre dostu üretim yapmayı hedeflemektedir.

İlk önce Avrupa Birliği ülkelerinde gelişen bu ekolojik tekstil bilinci, kitle iletişim araçları ile kamu oyunun gündeminde yer almıştır. Bunun sonucu olarak da özellikle Avrupa ülkelerinde gittikçe daha çok sayıda kişi ve kuruluş tekstil ürünlerini ekolojik açıdan değerlendirmeye başlamıştır.

1994 yılında Avusturya Tekstil Araştırma Enstitüsü (ÖTI) ve Hohenstein Araştırma Enstitüsü (FIH) birlikte çalışmaya başlamışlardır. Çalışmalarını kısaca Öko-Text olarak tanımladıkları, tekstil ekolojisi alanında Uluslararası Araştırma Test Birliği'nde (International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology) toplamışlardır. Birlikte Eko-Text 100' ün hazırlık çalışmalarına başlamışlardır. Bu çalışmalar kapsamında, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde ekoloji açısından zararlı maddelerin analiz yöntemleri standartlara bağlanmış, aynı zamanda bu zararlı maddelerin her biri için bilimsel olarak tespit edilmiş sınır değerleri belirlenmiştir. Avrupa ülkelerinden tekstil enstitülerinin de katılımıyla, tekstil ekolojisi alanında normatif bir belge olan Eko-Text standart 100' ü hazırlamışlardır. Eko-Text standart 100, tüm tekstil ürünleri için geçerli genel düzenlemeleri, kalite kontrolün oluşturulması, test metodlarının tanımı, uygulama kurallarını kapsamaktadır. Bugün bu birliğe bağlı 16 tekstil enstitüsü bulunmaktadır. Başta Almanya olmak üzere tekstil üretiminde Eko-Text 100 standartlarını uygulayan Avrupa Birliği ülkeleri arasında Avusturya, Belçika, Danimarka, Fransa, İngiltere, İtalya, İsviçre, Portekiz ve İspanya yer almaktadır (Kipriye, 2014).

2. Avrupa Birliği ve Türkiye'nin Ekolojik Tekstil Mevzuatı

2.1. AB de Ekolojik Tekstil Mevzuatı

AB, tekstil ürünlerinde ekoloji konusunu ilk kez 1976 yılında yayınlanan 76/69/EEC Konsey Direktif' inde ele almıştır. Söz konusu direktif ile tekstil ürünlerinde kullanılan bazı ürünlerin zararlı olabileceği belirtilmiştir.

Avrupa Komisyonu 2002/61/EC Direktifi ile kanserojen olduğu belirlenmiş 22 adet aromatik arilamine parçalanmış azo boyarmaddelerin tekstil ve deri ürünlerinde kullanımı ve söz konusu boyarmaddelerle boyanmış tekstil ve deri ürünlerinin pazarda yer alması yasaklanmıştır. Yasaklanan aromatik aminlerin

konsantrasyonda bulunabileceği maksimum miktar 30 ppm olarak belirlenmiştir.

Avrupa Komisyonu 2003/03/EC Direktifi ile 30 Haziran 2004 tarihinden itibaren tekstil ürünlerini boyamada kullanılan krom bazlı azo boyarmaddelerin kullanımını ve pazarlanmasını da yasaklamıştır. AB'ye üye ülkelerin tümü bu yasayı kendi yasasına adapte etmiştir (Bayraktar, 2005).

Öko-tex 100 kriterlerinde, giyim ve deriye temas halinde olan tekstil ürünlerinde yüksek yıkama ve ter haslıkları istenmektedir. Çocuk giyimi ve yatak malzemeleri için ise ter haslıkları daha büyük önem taşımaktadır. Amaç, yüksek yaş haslıklara sahip boyarmadde kullanılması ve bu sayede de insan organizmasına deri yolu ile boya bulaşmamasıdır. Eko-tex Standard 100'ün haslık kriterlerinde, su haslığı: 3, ter haslığı: asidik, bazik: 3-4 olarak istenmektedir (Kipriye, 2014).

2.2. Türkiye'deki Mevzuat

Ülkemizde, Sağlık Bakanlığı 15488 sayılı genelge ile zararlı olduğu belirtilen boyarmaddelerin deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılmasını 29.12.1994 tarihinden, yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılmasını 1.3.1995 tarihinden itibaren yasaklamıştır. 15488 sayılı genelge de; bazı aril aminler (Tablo 1 ve 2) ile bunları içeren azo boyar maddelerinin, tekstil boyanmasında kullanıldıklarında, insan sağlığına zarar verebilen (genellikle kanserojen) maddeler sınıfına girdiğini ve bunların kullanımının insan sağlığı açısından uygun olmadığı belirtilmiştir. Bu nedenle 1 Mart 1995 tarihinden itibaren söz konusu aril aminler ile bunları içeren azo boyar maddelerinin deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde ve bunların boyahanelerinde kullanılmalarının yasaklanmasına karar verilmiştir (Anonim 1).

Giysi üretiminde kullanılan kumaşların ölçülebilir özelliklerinin tanımlanması ve standart değerlerin belirlenmesi müşteriler için önemli kalite parametrelerindedir (Gürarda, 2015). Ülkemizde on adet devlet kurumu tarafından piyasa gözetimi ve denetimi işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu kurumlar, Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sağlık Bakanlığı, Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Bilgi Teknolojileri ve İletişim Kurumu, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Denizcilik Müsteşarlığı, Tütün ve Alkol Piyasası Düzenleme Kurumu, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu dur. Bu devlet kurumları; hem tüketicilerin ekonomik çıkarlarını, hem de sağlık ve güvenliklerini koruma görevini üstlenmiş bulunmaktadır. Ürünün piyasaya arzı, dağıtımı aşamasında veya ürün piyasada iken, ilgili teknik düzenlemeye uygun olarak üretilip üretilmediğini kontrol etmek, güvenli olup olmadığını denetlemek, güvenli olmayan ürünlerin güvenli hale getirilmesini temin etmek, gerektiğinde yaptırımlar uygulanmasını sağlamak faaliyetlerini yürütmektedirler (Anonim 2).

Bu çalışmada; çevre ve tüketicilerin korunması amacı ile kimyasal risklerin bertaraf edilmesine yönelik çalışmaların, bu amaçla alınan kararların ve yasalarla denetimlerinin önemi vurgulanmıştır. İnsan ve çevre sağlığına zararlı azo boyarmaddelerinin kullanımının Avrupa Birliği ve Türkiye de yasaklanma nedenleri ve süreçleri araştırılmıştır. Bu amaçla; Türkiye de bebek ve çocuk giysilerinde; yasaklanmış azo boyarmaddelerinin olup olmadığı, test yöntemlerinin uygulanabilirliği, yıkama ve ter haslık değerleri deneysel olarak belirlenmiştir.

3. Veri ve Yöntem

Test numuneleri 0-14 yaş arası bebek ve çocuklar için üretilmiş, direkt deri teması olan giysilerden seçilmiştir. Numuneler; Edirne semt pazarı ile ucuzluk pazarından rastgele seçilmiş, pamuk, yün, polyester, polyamid, akrilik ve bunların karışımlarından oluşan, toplam 14 adet değişik renklerde boyalı tekstil ürünleridir.

Azo boyarmaddelerin, hem doğal hem de sentetik liflerde kullanılabilirliği göz önüne alınarak, test numuneleri, pamuk, polyester, akrilik ve karışımlardan seçilmiştir. Elyaf çeşidi ile ilgili ürün bilgileri giysi etiketlerinden alınmıştır. Koyu renklerde boyarmadde miktarı, açık renklere göre daha fazla olduğu için, siyah, mavi, turuncu, mor, yeşil, pembe, kırmızı, gri, kahverengi gibi koyu renkli ürünler seçilmiştir.

Seçilen 0-14 yaş bebek ve çocuk giysi numunelerinde yasaklı azo boyarmaddeleri ve aromatik aminlerin varlığını tespit etmek ve yıkama, ter etkisi ile boya çözülümü olup olmadığını belirlemek için standartlara uygun olarak testler uygulanmıştır.

Yasaklı azo boyarmaddelerin ve bu boyarmaddelerden türetilen yasaklı aromatik amin tespiti testleri BS EN 14362-1: 2012 ve BS EN 14362-3: 2012 standartlarına uygun olarak yapılmıştır (Anonim 3). Bu testler, tekstil alanında akredite, Inter tek Test Hizmetleri A.Ş. tarafından yapılmıştır (Anonim 4).

BS EN 14362-1: 2012; tekstil-Azo boyarmaddelerinden türetilen belirli aromatik aminlerin tayini için yöntemleri belirten standarttır. Standardın 1.Bölümünde: Doğal, sentetik, rejenere veya karışım liflerden yapılmış, boyalı, baskılı, kaplamalı tüm renkli tekstil ürünleri için geçerli olup, azo boyarmaddelerden türetilen bazı aromatik aminlerin tespiti için yöntemleri açıklamaktadır. Yöntemde beyaz kısımlar test edilmez. Polyester numuneler ve dispers boyalar için ekstraksiyon; pamuk, viskon, yün ipek numuneler ve diğer boyalar, için doğrudan indirgeme yöntemi kullanılmıştır (Anonim 3). 14362-1; Standardı; yasaklı amin, anilin ve 1,4-fenilendiamin, 14362-3 Standardı ise, 4-aminoazobenzen bırakabilir yasaklı azo boyar maddelerin tespiti için kullanılmıştır.

Kanserojen etki yapan azo boyarmaddeleri ile bunlardan türetilen aminler ter veya nem ile deriden vücuda geçebilmektedir. Çocuk ve bebek giysilerinde özellikle terin etkisi daha fazladır. Yıkama ve ter etkisi ile boya çözülümü olup olmadığını belirlemek için numunelerin yıkama ve ter haslık değerleri belirlenmiştir. Tere karşı renk haslığı tayini Prowhite Marka Ter Haslığı Cihazı ile ISO 105- E04:2013 standardına göre hem asidik hem de bazik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu standart tüm renkli tekstil mamullerinde, insan terine karşı boyarmaddenin dayanıklılığını tespit için metot ve yöntemleri açıklamaktadır (Anonim 5).

Yıkamaya karşı renk haslığı ISO 105-C06:2010 (Anonim 6) standardına göre Ataç marka, tüplü boyama makinasında gerçekleştirilmiştir. Renkteki değişiklikler ISO 105-A03:1993 standart metoduna göre, Gri Skala ile ölçülmüş,“ 1’den 5’e kadar değerlendirilmiştir. 5: en iyi değerdir (Anonim 7).

4. Araştırma Bulguları ve Tartışma

4.1. Azo Boyalardan Türetilen Yasaklı Aril Amin Varlığı Test Sonuçları

BS EN 14362-1: 2012 ve BS EN 14362-3: 2012 Yöntemleri, 14adet numuneyi analiz etmek için başarıyla kullanılmıştır. Seçilen yöntemler hızlı kontrol ve tekrar edilebilirlik avantajları sağlamıştır.

0-14 yaş arası bebek ve çocuklar için üretilmiş, direkt deri teması olan, pamuk, yün, polyester, polyamid, akrilik ve bunların karışımlarından oluşan boyalı tekstil ürününde azo boyalardan kaynaklanan yasaklı aril amin varlığı test sonuçları Tablo 3 te verilmiştir.

Tablo 3. Azo boyalardan kaynaklanan yasaklı aril amin varlığı.

Varlığı Araştırılacak Yasaklı Aril Amin Adı	Cas No	sonuçlar Numune no 1-14
4-aminodifenil	92-67-1	Yok
Benzidin	92-87-5	Yok
4-kloro-o-toluidin	95-69-2	Yok
2-naftilamin	91-59-8	Yok
o-amino-azotoluen	97-56-3	Yok
2-amino-4-nitrotoluen	99-55-8	Yok
p-kloro-anilin	106-47-8	Yok
2,4-diaminoanisol	615-05-4	Yok
4,4'diaminodifenilmetan	101-77-9	Yok
3,3'-diklorobenzidin	91-94-1	Yok
3,3'-dimetoksibenzidin	119-90-4	Yok
3,3'-dimetilbenzidin	119-93-7	Yok
3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetan	838-88-0	Yok
p-kresol	120-71-8	Yok
4,4'-metilen-bis-(2 - kloroanilin)	101-14-4	Yok
4,4'-oksidianilin	101-80-4	Yok
4,4'-tiyodianilin	139-65-1	Yok
o-toluidin	95-53-4	Yok
2,4-toluen-diamin	95-80-7	Yok
4,5-trimetil-anilin	137-17-7	Yok
o-anisidin	90-04-0	Yok
p-amino azobenzen	60-09-3	Yok
2,4- xylidin	95-68-1	Yok
2,6-xylidin	87-62-7	Yok

Tablo 3 te görüldüğü gibi numunelerde, azo boyarmaddelerinden türetilen yasaklı aril amin varlığı tespit edilmemiştir. Test sonuçları, Azo boyarmadde eko-TEX standart limiti: Bulunmamalı kriteri ile de uyumlu bulunmuştur. Bu veriler ürünlerin kullanıcı dostu olduğunu göstermektedir.

4.2. Yıkama Ve Ter Haslığı Sonuçları

Numunelerin haslık değerlendirme sonuçları Tablo 4 te verilmiştir. Tablo da görüldüğü gibi, yıkama haslığı testinde, 1 ve 14 numaralı numunelerde renk değişim değerleri, diğer numunelere göre düşük olup, gri skala ile 4/5 bulunmuştur. Diğer numunelerde renk değişimi olmamıştır. Gri skala ile haslık değerleri 5 olarak bulunmuştur.

37 °C de ISO 105- E04:2013 standardına uygun olarak yapılan asidik ter haslığı testinde, en düşük haslık değerleri 4 olarak 5 nolu numunede tespit edilmiştir. 1, 3, 4, 6, 7,14 numaralı, numunelerin asidik ter haslığı değerleri 4/5 olarak ölçülmüştür. 2,

8, 9, 10, 11, 12, 13 numaralı numunelerde ise renk değişimi olmamıştır.















37 °C de ISO 105- E04:2013 standardına uygun olarak yapılan bazik ter haslıęı testinde, en dūřuk deęer 4 olarak 3 numaralı numunede olmuřtur. 4, 5, 7, 14 numaralı numunelerin bazik ter haslıęı deęerleri 4/5 iken dięer numunelerde renk deęiřimi gōrūlmemiřtir.

Haslık test Sonuęlarının Eko-tex Standart 100'ūn haslık kriterlerinde istenilen yūksok haslık deęerlerine uygun olduęu

gōrūlmūřtur. Standartlarda kabul edilebilir en dūřuk deęerler, su haslıęı: 3 Ter haslıęı: Asidik, bazik: 3-4 olarak belirtilmektedir.

Yūksok haslıklar, boyarmaddelerin deri teması sonucu ter ve nem etkisi ile insan vūcuduna geęme riski tařımadıęını gōstermektedir. Tūm numunelerde iyi ve ęok iyi haslık deęerlerinin olması, azo boyarmadde kullanmadan da yūksok ter ve yıkama haslık deęerlerinin elde edilebildięini gōstermiřtir.

Tablo 4. Yıkama ve Ter Haslığı Sonuçları.

Numune No	Numune Gōrūntū	Lif Tūrū	Yıkama Haslığı	Ter Haslığı(as idik)	Ter Haslığı (bazik)
1		100% pamuk	4/5	4/5	5
2		95% poliamid,5% elastan	5	5	5
3		90% viskon, 10% elastan	5	4/5	4
4		100% pamuk	5	4/5	4/5
5		95% akrilik, 5% elastan	5	4	4/5
6		95% pamuk,5% elastan	5	4 / 5	5
7		80% akrilik, 20% yūn	5	4/5	4/5
8		80%Poliamid,20% Elastan	5	5	5
9		80% akrilik ,20%Polyamide	5	5	5
10		95% Poliamid,5% elastan	5	5	5
11		78%Polyamid,22% elastan	5	5	5
12		53%Polyester, 45%pamuk,2% elastan	5	5	5
13		90% Poliamid,10% elastan	5	5	5
14		100% pamuk	4/5	4/5	4/5

5. Sonuç

Araştırmanın sonucunda, bebek ve çocuk giysi üretiminde, zararlı kimyasallardan arınmak için, ülkelerin, üretim döngüsü içerisinde zararlı kimyasalların üretimini, kullanımını atık olarak çıkarılmasını engelleyen bir yaklaşımı kabul etmeleri ve yasal denetimlerin önemi belirgin olarak görülmüştür. Kanserojen olduğu belirlenmiş 22 adet aromatik arilamine parçalanmış azo boyarmaddelerin tekstil ve deri ürünlerinde kullanımının yasaklanması ve denetimlerin yapılması, giysileri bebekler ve çocuklar için daha sağlıklı ve pozitif hale dönüştürdüğü testlerle ispatlanmıştır.

Çevre ve tüketicilerin korunması amacı ile kimyasal risklerin bertaraf edilmesine yönelik araştırmaların hızla yapılması, caydırıcı rolü olan kanunlar, yasaklar hazırlanması, denetim ve incelemelerin artırılması, belirlenen riskli kimyasal konusunda etkili bir bilinçlenme oluşturulması önerilmektedir.

Gelecek jenerasyonlara bırakacağımız dünyanın kalitesi bugün alacağımız kararlara ve ne kadar iyi uyguladığımıza bağlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anonim 1. Deri ve Tekstil Ürünlerinde Azo Boyarmadde ve Aril Aminler Hakkında, http://www.istanbulsaglik.gov.tr/w/mev/mev_gen/temel_saglik/deri_ve_tekstil.pdf (Erişim Tarihi: 15.06.2016)
- Anonim 2. piyasa-gözetimi-ve-denetimi, <http://www.kobi.org> (Erişim Tarihi:15.06.2016)
- Anonim 3. EN 14362-1 - en-standard. eu,www.en-standard.eu (Erişim Tarihi: 21.07.2016)
- Anonim 4. <http://www.intertek-turkey.com> (Erişim Tarihi: 21.07.2016)
- Anonim5.http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=57973 (Erişim Tarihi: 25.07.2016)
- Anonim6.http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=3785 (Erişim Tarihi: 25.07.2016)
- Anonim7.http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=3787 (Erişim Tarihi: 25.07.2016)
- Başer, İ., İnancı, M. ,1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniv. Yayınları, (1. Baskı) 265s, İstanbul.
- Bayraktar,T. 2005. Tekstilde ekoloji raporu, www.itkib.org.tr/ihracat/DisTicaret/Bilgileri.(Erişim Tarihi: 25.07.2016)
- Coşkunses , F. 2008. Kanserojen kimyasal maddeler ve iş sağlığı ve güvenliği. T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, 36s, Ankara.
- Fu, LY., Wen, X., Qian, QLY. 2001.Treatment of dyeing wastewater in two SBR systems. Process Biochemistry 36, 1111-1118.
- Balpetek ,FG., Gülümser, T. 2014. Tekstil ve konfeksiyon Sektöründe Ekolojik Etiketler. Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik 8(2),48-62.
- Gürarda, A. 2015. Konfeksiyon İşlemleri ile Kumaş Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi. tekstil ve mühendis 22(99), 41-50.



Sosyal Medya Destekli Eğitim: 6. ve 7. Sınıf Fen Bilimleri ve İngilizce Derslerinde Sosyal Ağ Kullanımının Öğrencilerin Akademik Başarılarına Etkisi

Ahmet Koç^{1*}, Yusuf Ziya Ayık²

^{1*} Atatürk Ortaokulu Sarayköy, 20300, Denizli, Türkiye, kumkopru@gmail.com

² Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, Erzurum, Türkiye, ziyaayik@atauni.edu.tr

(Dergiye gönderilme tarihi: 09 Haziran 2017, Kabul Tarihi: 13 Temmuz 2017)

Öz

Gelişen teknoloji hayatın her alanını olduğu gibi eğitimi de etkilemektedir. Bu etkilerden birisi de sosyal medya araçlarıdır. Sosyal medya araçlarından en fazla kullanıcı sayısına sahip olan Facebook, bu çalışmada öğrenme ortamı olarak kullanılmıştır. Etkilerini ölçmek için ise, deney ve kontrol grupları oluşturulmuş ve Fen bilimleri ile İngilizce derslerinde nicel araştırma yöntemlerinden deneysel model uygulanmıştır.

Bu çalışma, 2015-2016 eğitim öğretim yılında, Denizli ilinin Sarayköy ilçesinde bir devlet okulu olan Atatürk Ortaokulu'nda yürütülmüştür. Evrenini 339 öğrencinin oluşturduğu çalışmanın örneklem grubu ise 176 öğrenciden (90 deney grubu ve 86 kontrol grubu) oluşmuştur. Çalışmada, Fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanımının öğrencilerin başarılarına etkilerinin ölçülmesi amaçlanmıştır.

Çalışma amaçları doğrultusunda örneklem grubundan elde edilen veriler SPSS 24.0 paket programında analiz edilmiştir. Analizler kapsamında, bağımlı gruplar t-testi, bağımsız gruplar t-testi, ANOVA analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda, Facebook'un Fen bilimleri ve İngilizce derslerinde olumlu etkilerinin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Facebook, Fen Bilimleri, İngilizce, Öğretim, SPSS, Sosyal Medya

Social Media Assisted Learning: Effects of Using Social Network on Academic Success of Students in 6th and 7th Grade Science Sciences and English Courses

Abstract

Emerging technology affects education as well as every aspects of life. One of these effects is social media tools. Facebook, which has the highest number of users from social media tools, has been used as a learning environment in thesis work. In order to measure the effects, experimental and control groups were established and experimental models were applied in quantitative research methods in Science and English lessons.

This thesis study was carried out in Atatürk Secondary School which is a state school in Sarayköy District of Denizli Province in the academic year of 2015-2016. The sample group of 339 students in the universe was composed of 176 students (90 experimental groups and 86 control groups). The aim of the study was to measure the effects of using Facebook in Science and English lessons for students' success.

The data obtained from the sample group in the direction of the study purposes were analyzed in the SPSS 24.0 package program. Within the scope of the analyzes, dependent groups t-test, independent groups t-test, ANOVA analyzes were performed. As a result of the analyzes, it was seen that Facebook had a positive effect on Science and English lessons.

Keywords: Facebook, Science, English, Teaching, SPSS, Social Media

¹ Sorumlu Yazar: Atatürk Ortaokulu, Denizli, 20300, kumkopru@gmail.com

1. Giriş

Günlük hayatımızın her alanını etkileyen bilgi ve iletişim teknolojileri (BİT), başta devlet kurumları olmak üzere hemen hemen her sektörde söz sahibidir. BİT'in gelişmesinde, erişilen hız seviyesi ve sağladığı birçok avantaj nedeniyle kullanıcılardan fazla talep görmesi etkili olmuştur.

Özmen ve diğerleri (2011) yılında yaptıkları çalışmada BİT'in iletişim ve sosyal hayat kadar öğrenme-öğretme sürecini de etkilediğini belirterek değişiklikler meydana getirdiğini ifade etmiştir. Olcay (2006) ise, internetin önemi üzerinde durarak oluşturduğu bilgisayar ağına dikkat çekmiştir. Öyle ki bu bilgisayar ağı insanların iletişim ve günlük hayatlarında devrim yaparak sanal bir hayat imkânı sunmuştur.

Web 1.0 ile başlayan devrim Web 2.0 sayesinde büyük bir atılım yapmış (Başhan, 2011; Downes, 2006) ve Web 3.0 ile zirveye çıkmıştır. Web 2.0'in en önemli özelliğinin sosyal işbirliğinin ve kullanım kolaylığı sağlaması olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir (Çakmak, 2012; Atıcı ve Yıldırım, 2010). Web 2.0 ile birlikte insanların hayatını en fazla etkileyen kavramlardan birisi de sosyal ağlar olmuştur.

Boyd ve Ellison (2007) tarafından sosyal ağ "bireylerin kendi isteklerine bağlı bir profil oluşturabilme imkanı sunarak, kendi arkadaş listesini oluşturup listesindeki kişilerin ve sisteme kayıtlı diğer kullanıcıların paylaşımlarını takip etmesine izin veren web tabanlı uygulamalar" olarak tanımlanmıştır. Sosyal ağların öğrencilere araştırma, problem çözme becerisi ve sorgulama imkânı sunması yönüyle olumlu katkı sağladığı Gülbahar ve diğerleri (2010) tarafından ifade edilmiştir. Huang ve diğerleri (2013) tarafından eğitim alanındaki en yaygın kullanılan Web 2.0 uygulamalarından birisinin de sosyal ağlar olduğunu belirtmiştir.

Koç ve Karabatak (2011) tarafından yapılan çalışmada, sosyal ağların kullanıcılarına sağladığı bazı imkânların (veri toplama, öğretmenle iletişim vb.) eğitimsel olarak önemine dikkat çekmişlerdir. Mazman (2009) ise sosyal ağların popülaritesi ve iletişimde sağladığı kolaylıkları çalışmasında tekrarlaması önemlidir. Belin ve Yıldız (2011) ise boş zamanların tümüyle sosyal ağlara ayrılmasına dikkat çekerek bu sürenin değerlendirilmesinin önemine vurgu yapmıştır.

Bu kapsamda araştırmanın problem cümlesi; "6. ve 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde sosyal ağ kullanımının öğrencilerin akademik başarılarına etkisi nedir?" şeklindedir. Araştırma probleminde yer alan sosyal ağ ifadesi çalışmada Facebook örneği ile ele alınmıştır. Ana problem cümlesi çerçevesinde şu alt problemlere yer verilmiştir:

1. Öğretimde Facebook kullanılan grupları (deney grubu) ve mevcut öğretimin uygulandığı gruplarının (kontrol grup) ön test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?
2. Öğretimde Facebook kullanılan gruplarının (deney grubu) ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?
3. Mevcut öğretimin uygulandığı gruplarının (kontrol grup) ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?
4. Öğretimde Facebook kullanılan grupları (deney grubu) ve mevcut öğretimin uygulandığı gruplarının (kontrol grup) son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?

5. Öğretimde Facebook kullanılan gruplarının (deney grubu) son test puanları ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?
6. Mevcut öğretimin uygulandığı gruplarının (kontrol grup) son test puanları ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?

Bu çalışmada, problem ve alt problemler çerçevesinde, 6. ve 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde sosyal ağ kullanımının öğrencilerin akademik başarılarına etkisini ölçmek amaçlanmıştır.

Özmen ve diğerleri (2011) tarafından insanların ortaya çıkan yeni sosyal ağlardan faydalanılması gerekliliği öğrenme araçlarının etkisinin artırılması açısından önemli olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca Tanyeri (2004) tarafından yapılan çalışmada, Fen ve Teknoloji eğitiminde internet tabanlı öğretimlerin önemli olduğu ve zorunluluk haline geldiğini ifade etmiştir. Yiğit ve diğerleri (2010) ise bunun Fen bilimleri öğretmen adayları tarafından lisans eğitimi sırasında kazanılması ve sosyal ağları etkin kullanarak öğretmenlik hayatına aktarmalarının önemine değinmiştir.

Lampe ve diğerleri (2011) Facebook'un kuruluş amacı dışında eğitsel ortam hazırlayabildiğine de dikkat çekmiştir. Bu kapsamda Facebook gibi sosyal ağların günümüz eğitim sistemi içinde kullanılmasının öğrenciler üzerine etkilerinin incelenmesi önemli bir konudur. Bu nedenle yapılan çalışma, literatüre katkı sağlaması ve deneysel bir modelin uygulanması bakımından önemlidir.

Araştırmada aşağıdaki durumlar varsayılmıştır:

- Öğrencilerin Facebook hesaplarının gerçek ve kendileri tarafından kullanıldığı.
- Öğrenci sayısının çalışma evrenini temsil ettiği.

Araştırmanın sınırlılıkları ise şu şekildedir:

- Öğrencilerin sadece Denizli'nin Sarayköy ilçesinde bulunan bir ortaokulda bulunması,
- Sosyal ağlardan sadece Facebook'un kullanılması,
- Araştırmada verilerin sadece ön test ve son test ile toplanılması,
- Araştırma sırasında mülakat tekniği gibi yöntemler ile Facebook kullanımının etkisinin daha geniş kapsamda ölçülebilmesi.

2. Facebook

Facebook, insanların kendilerine özgün bir alan oluşturarak paylaşım yapabildikleri, birbirleri ile iletişime geçerek paylaşım bulabildikleri günümüzün en popüler sosyal ağlarından birisidir. Facebook 4 Şubat 2004 yılında sadece Harvard öğrencilerinin iletişimini amaçlayarak kurulmuştur.

Cassidy (2006) ve Hew (2011) tarafından yapılan çalışmada, 2004 yılında Harvard öğrencilerinin iletişimini hedeflerken sonrasında yaygınlaşarak herkesin katılabileceği bir alan olmuş ve bu süreç devam etmekte olduğu ifade edilmiştir. Mazman (2009) ise benzer bir tanım yaparak iletişimi ön planda tutan bir sosyal ağ şeklinde Facebook'u tanımlamıştır.

Kobak ve Biçer (2008) tarafından yapılan çalışmada, insanların Facebook'u kullanım amacı olarak genellikle arkadaş

bulmayı ortaya koymuşlardır. Anlık iletişim, paylaşım vb. imkânları olması, Facebook'un ön planda olma sebeplerinden bazılarıdır (Erkul, 2009).

Bir internet sitesinden Arrington (2005) tarafından yayınlanan raporda, ağ ortamında yer alan okulların % 85'inin Facebook kullandığı, kullanıcıların % 60'ı çevrimiçi olduğu gibi önemli rakamları ifade etmiştir. Günümüzde Facebook kullanımının yaygınlığı önemli noktalarda olduğu söylenebilir.

We Are Social tarafından "Digital in 2016" raporunda yayınlanan raporda, 2 milyar 307 milyon aktif sosyal medya kullanıcısının olduğu önemli bir istatistiktir. Bu rakamın 2015 yılına oranla % 10'luk bir artış ile 2016 Haziran ayını kapsadığı da raporda belirtilmektedir. 2016 yılı aktif Facebook kullanıcı sayısının ise 1 milyar 509 milyon olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Facebook kullanımının %83'ünün akıllı telefonlar üzerinden olduğu da ifade edilmiştir. Yayınlanan raporda Türkiye ile ilgili şu sonuçlar:

- Türkiye'de aktif sosyal medya kullanıcı sayısının 42 milyon olduğu,
- 2015 yılı Haziran ayına göre aktif kullanıcı sayısında %5 artış olduğu,
- Kullanıcıların 2 saat 32dakika ortalama olarak sosyal medya kullandığı,
- Sosyal medya kullanıcıların %32'sinin Facebook'u aktif olarak kullandığı, yer almıştır.

Dünyada 2016 Yılı En Çok Kullanılan Sosyal Platformlar, arasında Facebook'un en fazla tercih edilen sosyal ağ olduğunu söyleyebiliriz. Bu nedenle çalışmanın sonuçlarının Facebook gibi platformların eğitim amaçlı kullanımı konusunda literatüre anlamlı bir katkı sunması beklenmektedir.

2.1. Sosyal Ağ Siteleri ve Facebook'un Eğitimde Kullanımı İle İlgili Çalışmalar

Son yıllarda Facebook en popüler sosyal ağ olmuştur (Junco, 2015; Karspinski ve diğerleri, 2013). Kolej öğrencilerinin %87'sinden fazlasının günlük olarak Facebook kullandığı tespiti (Junco, 2012) önemli bir veridir. Öğrenciler Facebook'u genellikle iletişim amaçlı kullanmaktadırlar (Fox Morris ve Rumsey, 2007). Bu verilerde göstermektedir ki Facebook büyük bir öğrenme ve öğretme ortamı potansiyeline sahiptir. Bu tespit ile Facebook'un öğrenciler arasında popüler olması ve pedagojik, sosyal ve teknolojik avantajların değerlendirilmesi gerekliliği de ön plana çıkmaktadır (Wang ve diğerleri, 2012).

Facebook'un eğitim alanında kullanılabileceği araştırmacıların dikkatini işletme, politika, medya gibi alanlardan sonra çekmiştir (Saykili ve Genç Kumtepe, 2014).

Facebook'un öğrenciler arasında akademik bilgileri kullanmaları gibi aktiviteleri de yer almaktadır (Rambe, 2012). Facebook'un öğrenci-öğretmen ve öğrenci-öğrenci iletişimini sağlaması da ayrıca öğrenme ve öğretme amaçlı kullanımda önemini arttırmaktadır (Al-rahmi ve diğerleri, 2014; Sendurur ve diğerleri, 2015). Facebook'un eğitim amaçlı kullanımı konusunda literatürde Türkiye ve dünyada birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları ve sonuçları şu şekildedir:

Güler (2015) tarafından yapılan çalışmada, tasarım stüdyosu dersinin sosyal medya ve geleneksel öğrenme ortamlarında karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik 75 katılımcının

yer aldığı çalışmada deney ve kontrol grupları oluşturulmuştur. Deney grubunda Facebook kullanılırken, kontrol grubunda geleneksel yöntemlerle ders süreci tamamlandı. Süreç hem öğretmenler hem de öğrenciler açısından değerlendirilmiştir. Araştırma bulguları ise, deney grubundaki öğrencilerin sınırsız iletişim, akranlarına kolay ulaşım gibi sebeplerden dolayı öğrenci başarısı, arşivleme ve geri izleme becerileri üzerine olumlu etkiler verdiği sonucu elde edilmiştir.

Asterhan ve Rosenberg (2015) tarafından yapılan çalışmada, ortaöğretim öğretmenlerinin öğrencileri ile Facebook üzerinden nasıl ve neden iletişim kurduklarını araştırmayı amaçlamışlardır. Çalışma doğrultusunda 187 öğretmene uygulanan anket verileri üç boyutlu olarak incelenmiş ve bu incelemeye 11 öğretmen ile gerçekleştirilen derin görüşmeler ile desteklenmiştir. Araştırma sonunda, Facebook'un öğrenci iletişiminde başarılı olarak etki ettiği ve avantaj sağladığı belirlenmiştir.

Khan ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmada, sosyal medya araçlarından Facebook'un öğrencilerin işbirliğini, yardımlaşması ve kaynak paylaşımının nasıl etkilediği araştırılmıştır. Çalışmada, 690 lise öğrencisine araştırmanın amacına yönelik anket uygulanarak veri toplanmıştır. Facebook'un akademik başarı ve işbirliğini olumlu yönde etkilediği araştırma bulgularından elde edilmiştir.

Lambiç (2016) tarafından yapılan çalışmada, Facebook'un eğitimde uygulanması ve sonuçları araştırılmıştır. Araştırmaya, Sırbistan'da yer alan Sombor Eğitim Fakültesi öğrencilerinden 139 katılımcı yer almıştır. Araştırma bulguları, öğrencilerin akademik başarısını Facebook'un olumlu etkilediği ve Facebook kullanım sıklığı ile akademik başarı arasında anlamlı bir farklılık bulunduğunu göstermiştir.

Akbari ve diğerleri (2015) tarafından yapılan çalışmada ise, yabancı dil eğitiminin Facebook üzerinden yapılması ile yüz yüze eğitim arasında yapılmayı kıyaslamayı amaçlamıştır. 25 ile 35 yaş arasında 40 katılımcı ile yapılan araştırma sonucunda, Facebook üzerinden dersi alan öğrencilerin daha ilgili ve dikkatli oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Mills (2011) tarafından yapılan çalışmada, sosyal ağların yabancı dilde iletişim ve öğreniminde kolaylık sağladığını ifade etmiştir. Aynı çalışmada, yabancı dil eğitiminde dil bilgisi kuralları önemli iken sosyal ağlar anlam ve iletişime dayalı olması açısından farklılaşmakta olduğuna değinilmiştir.

Türkiye'de Facebook ile ilgili yapılan araştırmalarda genellikle öğrencilerin Facebook'u kullanma alışkanlığı ve tutumu üzerinde durulduğu (Aksüt ve diğerleri, 2012; Atal, 2010; Balaman ve Karataş, 2012; Deniz, 2012; Seferoğlu ve Yıldız, 2014) ve aşağıda yer alan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

Yapılan araştırmalar öğrencilerin Facebook kullanımında öncelikli olarak akranları ile iletişim kurmak amaçlı kullandığını göstermekte ve eğitim öğretim faaliyetlerinde popüler olan Facebook'un kullanılması gerekliliği üzerinde durulmalıdır. (Deniz, 2012). Atal (2010) tarafından yapılan çalışmada Facebook ile ilgili sınırlılıklar şu şekilde sıralanmıştır:

- Öğrencilerin eğlence aracı olarak görmesi,
- Dikkat dağınıklığına sebep olması,
- Farklı kullanıcıların negatif yorumları karşısında olumsuz etkilenmesidir.

3. Yöntem ve Araştırma Modeli

Bu çalışmada, 6. ve 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde sosyal ağlardan Facebook kullanımının öğrencilerin akademik başarılarına etkilerinin incelenmesi amacıyla, ön test-son test ve kontrol gruplu yarı deneysel model kullanılmıştır. Bu modelin tercih edilme sebebi, çalışmada Fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanıldığı grup (deney grubu) ile uygulanmadığı (kontrol) grubu arasındaki akademik başarıya etkisinin karşılaştırılacak olmasıdır. Seçilen model bu karşılaştırmalara yardımcı olmaktadır (Karasar, 2006).

Araştırmada öğretmenler tarafından geliştirilen İngilizce ve Fen bilimleri akademik başarı testi öncelikli olarak ön test olarak uygulanmıştır. Sonrasında benzer test son test olarak uygulanmıştır.

3.1 Evren ve Örneklem

Çalışma 2015-2016 eğitim öğretim yılında, Denizli ilinin Sarayköy ilçesinde bir devlet okulu olan Atatürk Ortaokulu'nda yürütülmüştür. Karasar (2006) evreni ikiye ayırmakta ve bunları genel ve çalışma evreni olarak ifade etmektedir. Yazıcıoğlu ve Erdoğan (2004) ise, araştırma kapsamına giren her şeyin (olgu, olay, kişi vb.) evreni ifade ettiğini belirtmektedir. Bu tanımlamalardan yola çıkarak çalışmanın evrenini bu okulda öğrenim gören 6. sınıf ve 7. sınıf öğrencileri (339 öğrenci) oluşturmaktadır.

Çalışma gruplarının seçilmesinde, Balcı (2004) ve Büyükköztürk (2013) tarafından "Araştırmacının çalışmanın amacına en uygun olanları örnekleme alabildiği amaçlı örneklemedir." şeklinde tanımladığı amaçlı örnekleme kullanılmıştır. Çalışma grupları oluşturulmadan önce sınıfların mevcudu ve sınıfların hazırbulunuşluk düzeyleri dikkate alınmıştır. Bu kapsamda 6-A/F sınıfı ve 7-E/F sınıfı deney grupları olarak belirlenirken, 6-C/D sınıfı ve 7-C/D sınıfı kontrol grubu olarak belirlenmiştir. Deney ve kontrol gruplarındaki toplam öğrenci sayısı ise Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Deney ve Kontrol Grubu Öğrenci Sayıları

Grup	Kız	Erkek	Toplam
Deney	21	24	45
	18	27	45
Kontrol	23	20	43
	18	25	43

Tablo 1'de de görüldüğü gibi çalışmanın deney grubunu 90, kontrol grubunu ise 86 öğrenci oluşturmaktadır. Deney ve kontrol grubundaki kız-erkek öğrenci sayıları tesadüfidir.

3.2 Veri Toplama Aracı

Bu çalışmada, fen bilimleri ve İngilizce derslerine yönelik öğrencilerin akademik başarılarını ölçmek amacıyla, branş öğretmenleri tarafından hazırlanmıştır. Hazırlanan testlerin kapsam geçerliliğini kontrol etmek için bir uzman (Yrd. Doç. Dr.) ve üç branş öğretmenin görüşü alınmıştır. Alınan olumlu dönütler neticesinde testin kapsam geçerliliğini sağladığı söylenebilir.

Akademik başarı testinin uygulanması sırasında öğrencilerden demografik verilerin toplanması için de bazı sorular yöneltilmiştir. Bu sorular; cinsiyet, Facebook kullanım süresi, günlük Facebook kullanımı, Facebook'ta katıldığı grup sayısı ve arkadaş sayısını elde etmeye yöneliktir. Toplanan demografik verilere yönelik cevaplar:

Cinsiyet: Erkek=1; Kadın=2,

Günlük Facebook Kullanım Süresi: 0-15 Dakika=1, 16-30 Dakika=2, 31 Dakika ve üzeri=3 şeklinde puanlanmıştır.

Akademik başarı testinden alınabilecek maksimum puan tüm soruların doğru yanıtlanması karşılığında 100 puandır. Ayrıca testten alınabilecek minimum puan tüm soruların yanlış cevaplanması karşılığında 0 puandır. Akademik başarı testi; çoktan seçmeli, doğru/yanlış ve boşluk doldurma sorularını içermektedir.

3.3 Uygulama Süreci

Çalışma Atatürk Ortaokulunda 2015-2016 eğitim öğretim yılında yapılmıştır. Atatürk Ortaokulunda sınıf mevcutları ortalama 25-30 kişidir.

Okulun sosyal ve ekonomik seviyesi bulunduğu ilçeye göre yüksektir.

Çalışma fen bilimleri ve İngilizce derslerinde yer alan bir dönemi kapsayacak şekildedir.

Çalışma öncesinde bilişsel düzey olarak birbirine en yakın ikişer şube deney ve kontrol grubu olarak belirlenmiştir.

Çalışma öncesi araştırmacı her iki gruba gerekli açıklamalarda bulunmuştur.

Uygulanan ön testlerden sonra deney ve kontrol gruplarında uygulama aşamasına geçilmiştir. Uygulama dönem boyunca devam etmiştir.

Çalışma süresince deney grubundaki öğrencilerle konular mevcut öğretim programına ek olarak Facebook kullanılarak işlenmiş, kontrol grubundaki öğrencilerle konular mevcut öğretim programı ile işlenmiştir.

Uygulama sonunda her iki gruptaki (deney ve kontrol grubu) öğrencilere akademik başarı testi son test olarak uygulanmıştır.

Elde edilen veriler kapsamında istatistiksel çalışmalar yapılmıştır.

İstatistiksel analiz sonuçları dikkate alınarak uygulamanın yararlı olup olmadığı tartışılmış ve öneriler sunulmuştur.

3.4 Deney ve Kontrol Grubu İşlemleri

Deney grubunda kullanılacak Facebook gruplarının oluşturulması ve ders öğretmenin yönetici ataması işlemleri araştırmacı tarafından yapılmıştır. Deney grubunda yer alacak öğrencilerin ilgili Facebook grubuna üye olmaları istenmiş ve öğrencilere dersin nasıl işleneceği konusunda öğretmenler ve araştırmacı tarafından gerekli bilgiler verilmiştir.

Sonrasında dersler ile ilgili dokümanların facebook üzerinden paylaşılması, öğrencilerin sorularını sorması, öğretmenlerin ders ile ilgili paylaşımları sonucunda derslerde aktif olarak Facebook kullanılmıştır. Ayrıca öğretmen tarafından ders anlatımı yapılarak süreçte Facebook yardımcı araç olarak kullanılmıştır. Süreçte

yapılan paylaşımlar öğretmenler tarafından kontrol edilerek etik ve ahlaki boyutu da kontrol edilmiştir.

Dönem sonunda deney grubundaki öğrencilere akademik başarı testi uygulanarak deney grubu işlemleri süreci tamamlanmıştır.

Kontrol grubunda ise, deney grubunda işlenen konular normal müfredat içinde işlenmiştir. Öğrencilere mevcut öğretim programı tamamıyla uygulanmıştır. Konuların bitiminde sorular sınıfta yanıtlanmıştır. Dönem sonunda kontrol grubundaki öğrencilere akademik başarı testi uygulanarak kontrol grubu işlemleri süreci tamamlanmıştır.

3.5 Verilerin Analizi

Çalışmada elde edilen akademik başarı puanları (ön test – son test) ile cinsiyet, Facebook kullanım süresi gibi bağımsız değişkenlerce analiz edilmesinde SPSS 24.0 (Statistical Package for the Social Sciences) paket programı kullanılmıştır.

Çalışmada verilerin analiz edilmesinden önce hangi testlerin uygulanacağına dair belli kriterler mevcuttur. Bunlardan bir tanesi Kalaycı (2014) tarafından belirtilen örneklem grubunun (n) sayısının 30'dan büyük olması durumunda verilerin normal dağılım gösterdiğidir. Eğer bu koşul sağlanmıyor ise normallik testinin uygulanarak verilerin normal dağılıp dağılmadığına bakılmalıdır. Bu koşullar altında veriler normal dağılım gösteriyor ise, parametrik testlerin uygulanması aksi durumda non-parametrik testlerin uygulanması gereklidir. Deney ve kontrol grubunda Fen bilimleri ve İngilizce derslerinde uygulanan ön test sonuçlarına uygulanan Kolmogorov-Smirnov sonuçlarının anlamlılık değerinin 0,05'ten büyük olması sonucunda veriler normal dağılım gösterdiği söylenebilir. Bu kapsamda parametrik testlerin yapılmasına karar verilmiştir.

Çalışmanın soruları ve bu sorulara yönelik uygulanan testler şu şekildedir:

- Deney ve kontrol gruplarının ön test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımsız örneklem t-testi)

- Deney gruplarının ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımlı örneklem t-testi)
- Kontrol gruplarının ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımlı örneklem t-testi)
- Deney ve kontrol gruplarının son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımsız örneklem t-testi)
- Deney gruplarının son test puanları ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımsız örneklem t-testi)
- Kontrol gruplarının son test puanları ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (Bağımsız örneklem t-testi)
- Deney gruplarının son test puanları ile günlük Facebook kullanım süresi arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (ANOVA)
- Kontrol gruplarının son test puanları ile günlük Facebook kullanım süresi arasında anlamlı bir farklılık var mıdır? (ANOVA)

İset (2012) bağımlı örneklem t-testi ile iki ilişkili grup (genellikle öncesi ve sonrası şeklinde) arasındaki aritmetik ortalamaların anlamlı olarak farklılaşıp farklılaşmadığı ölçülmektedir şeklinde ifade etmiştir. Gürsul (2016) ise, bağımsız örneklem t-testini iki bağımsız grup arasındaki farkın tesadüfi olup olmadığını anlamak için yapıldığını ifade etmiştir.

4. Bulgular

İngilizce dersleri kapsamında uygulanan akademik başarı testi ve toplanan diğer demografik veriler ışığında yapılan analiz sonuçları yer almaktadır.

“Deney ve kontrol gruplarının ön test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımsız örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1. 6. Sınıf Deney ve Kontrol Grubu Ön Test Puanları Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Deney (Fen Bilimleri)	45	43,6889	13,46008	86	-1,638	,105
Kontrol (Fen Bilimleri)	43	48,3488	13,21414			
Deney (İngilizce)	45	35,0667	11,97991	86	-,814	,418
Kontrol (İngilizce)	43	43,6889	13,46008			

Tablo 4.1 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) ile mevcut öğretim programı ile dersi işleyen grupların (kontrol

grubu) ön test puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.2. 7. Sınıf Deney ve Kontrol Grubu Ön Test Puanları Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Deney (Fen Bilimleri)	45	33,7111	14,24720	86	1,815	,073
Kontrol (Fen Bilimleri)	43	28,6512	11,72073			
Deney (İngilizce)	45	31,1333	15,09154	86	1,954	,054
Kontrol (İngilizce)	43	25,2558	12,99651			

Tablo 4.2 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) ile mevcut öğretim programı ile dersi işleyen grupların (kontrol grubu) ön test puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

“Deney gruplarının ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımlı örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3: 6. Sınıf Deney Grubu Ön Test ve Son Test Puanları Bağımlı Örneklem t-Testi Sonuçları

Deney Grubu	N	AO	SS	SD	t	p
Ön Test (Fen Bilimleri)	45	64,1111	12,62613	44	-7,939	,000
Son Test (Fen Bilimleri)	45	83,2889	10,22613			
Ön Test (İngilizce)	45	35,0667	11,97991	44	-22,668	,000
Son Test (İngilizce)	45	83,3556	9,02309			

Tablo 4.3 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanan grupta (deney grubu) öğrencilere uygulanan ön test ve son testleri arasında anlamlı bir

farklılık olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Derslerde görülen bu anlamlı farkın olumlu yönde olduğunu aritmetik ortalamalardaki yükselişten anlayabiliriz.

Tablo 4.4. 7. Sınıf Deney Grubu Ön Test ve Son Test Puanları Bağımlı Örneklem t-Testi Sonuçları

Deney Grubu	N	AO	SS	SD	t	p
Ön Test (Fen Bilimleri)	45	33,7111	14,24720	44	-14,631	,000
Son Test (Fen Bilimleri)	45	77,3333	12,04159			
Ön Test (İngilizce)	45	31,1333	15,09154	44	-14,482	,000
Son Test (İngilizce)	45	74,1111	15,07439			

Tablo 4.4 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanan grupta (deney grubu) öğrencilere uygulanan ön test ve son testleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Derslerde görülen bu anlamlı farkın olumlu yönde olduğunu aritmetik ortalamalardaki yükselişten anlayabiliriz.

“Kontrol gruplarının ön test ve son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımlı örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’de verilmiştir.

Tablo 4.5. 6. Sınıf Kontrol Grubu Ön Test ve Son Test Puanları Bağımlı Örneklem t-Testi Sonuçları

Kontrol Grubu	N	AO	SS	SD	t	p
Ön Test (Fen Bilimleri)	43	29,4419	12,52294	42	-1,499	,141
Son Test (Fen Bilimleri)	43	34,1860	16,31134			
Ön Test (İngilizce)	43	19,3488	10,73242	42	-1,978	,055
Son Test (İngilizce)	43	24,1163	11,71123			

Tablo 4.5 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin fen bilimleri (kontrol grubu) öğrencilere uygulanan ön test ve son testleri ve İngilizce derslerinde mevcut öğretim uygulanan grupta arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.6. 7. Sınıf Kontrol Grubu Ön Test ve Son Test Puanları Bağımlı Örneklem t-Testi Sonuçları

Kontrol Grubu	N	AO	SS	SD	t	p
Ön Test (Fen Bilimleri)	43	28,6512	11,72073	42	-1,176	,246
Son Test (Fen Bilimleri)	43	31,8837	11,88879			
Ön Test (İngilizce)	43	25,2558	12,99651	42	-,588	,560
Son Test (İngilizce)	43	27,0233	12,75126			

Tablo 4.6 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin fen bilimleri ve İngilizce derslerinde mevcut öğretim uygulanan grupta (kontrol grubu) öğrencilere uygulanan ön test ve son testleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

“Deney ve kontrol gruplarının son test puanları arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımsız örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.7. 6. Sınıf Deney ve Kontrol Grubu Son Test Puanları Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Deney (Fen Bilimleri)	45	83,2889	10,22613	86	17,000	,000
Kontrol (Fen Bilimleri)	43	34,1860	16,31134			
Deney (İngilizce)	45	83,3556	9,02309	86	26,651	,000
Kontrol (İngilizce)	43	24,1163	11,71123			

Tablo 4.7 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) ile mevcut öğretim programı ile dersi işleyen grupların (kontrol grubu) son test puanları arasında anlamlı bir farklılık olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Bu farklılık fen bilimleri dersi açısından

aritmetik ortalamaları incelendiğinde deney grubu lehine olduğu görülmektedir. Ayrıca İngilizce dersi açısından aritmetik ortalamaları incelendiğinde de deney grubu lehine olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8. 7. Sınıf Deney ve Kontrol Grubu Son Test Puanları Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Deney (Fen Bilimleri)	45	77,3333	12,04159	86	17,890	,000
Kontrol (Fen Bilimleri)	43	31,8837	11,88879			
Deney (İngilizce)	45	74,1111	15,07439	86	15,785	,000
Kontrol (İngilizce)	43	27,0233	12,75126			

Tablo 4.8 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) ile mevcut öğretim programı ile dersi işleyen grupların (kontrol grubu) son test puanları arasında anlamlı bir farklılık olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Bu farklılık Fen bilimleri dersi açısından aritmetik ortalamaları incelendiğinde deney grubu lehine olduğu görülmektedir. Ayrıca İngilizce dersi açısından aritmetik

ortalamaları incelendiğinde de deney grubu lehine olduğu görülmektedir.

“Deney gruplarının son test puanları ile öğrencilerin cinsiyetleri arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımsız örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’de verilmiştir.

Tablo 4.9. 6. Sınıf Deney Grubu Son Test Puanları ile Cinsiyetin Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Kadın (Fen Bilimleri)	18	84,2564	9,93325	42	1,505	,140
Erkek (Fen Bilimleri)	27	77,0000	12,02082			
Kadın (İngilizce)	18	83,7949	8,90056	42	,873	,388
Erkek (İngilizce)	27	80,0000	11,26943			

Tablo 4.9 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu)

ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.10. 7. Sınıf Deney Grubu Son Test Puanları ile Cinsiyetin Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Kadın (Fen Bilimleri)	18	77,1	11,96458	42	-,485	,630
Erkek (Fen Bilimleri)	27	80,0	14,57738			
Kadın (İngilizce)	18	74,7	14,89563	42	,651	,519
Erkek (İngilizce)	27	70,0	19,03943			

Tablo 4.10 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

“Kontrol gruplarının son test puanları ile öğrencilerin cinsiyetleri arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan bağımsız örneklem t-testleri sonuçları Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.11. 6. Sınıf Kontrol Grubu Son Test Puanları ile Cinsiyetin Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Erkek (Fen Bilimleri)	21	34,0000	18,56879	42	-,419	,677
Kadın (Fen Bilimleri)	23	36,2174	16,53634			
Erkek (İngilizce)	21	26,8095	17,56878	42	,584	,562
Kadın (İngilizce)	23	24,2174	11,48500			

Tablo 4.11 incelendiğinde 6. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde mevcut öğretim uygulanan grup (kontrol

grubu) ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.12. 7. Sınıf Deney Grubu Son Test Puanları ile Cinsiyetin Bağımsız Örneklem t-Testi Sonuçları

Grup	N	AO	SS	SD	t	p
Erkek (Fen Bilimleri)	21	30,8571	12,48313	42	-,348	,729
Kadın (Fen Bilimleri)	23	32,1304	11,77171			
Erkek (İngilizce)	21	28,0000	11,94990	42	,324	,748
Kadın (İngilizce)	23	26,7391	13,72859			

Tablo 4.12 incelendiğinde 7. sınıf öğrencilerinin İngilizce ve fen bilimleri derslerinde mevcut öğretim uygulanan grup (kontrol grubu) ile cinsiyeti arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

“Deney gruplarının son test puanları ile öğrencilerin günlük Facebook kullanım süresi arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan tek yönlü

faktör analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.13. 6. Sınıf Deney Grubu Son Test Puanları ile Günlük Facebook Kullanım Süreleri Tek Yönlü Faktör Analizi Sonuçları

Grup		KT	SD	KO	F	p
Fen Bilimleri	Gruplar arası	40,165	2	20,083	,185	,832
	Grup içi	4561,07	42	108,597		
	Toplam	4601,24	44			
İngilizce	Gruplar arası	259,130	2	129,565	1,63	,207
	Grup içi	3323,18	42	79,123		
	Toplam	3582,31	44			

Tablo 4.13 incelendiğinde, 6. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) son test puanları ile günlük Facebook kullanım süreleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.14. 7. Sınıf Deney Grubu Son Test Puanları ile Günlük Facebook Kullanım Süreleri Tek Yönlü Faktör Analizi Sonuçları

Grup		KT	SD	KO	F	p
Fen Bilimleri	Gruplar arası	331,494	2	165,747	1,15	,326
	Grup içi	6048,50	42	144,012		
	Toplam	6380,00	44			
İngilizce	Gruplar arası	8,573	2	4,287	,018	,982
	Grup içi	9989,87	42	237,854		
	Toplam	9998,44	44			

Tablo 4.14 incelendiğinde, 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde Facebook kullanan grup (deney grubu) son test puanları ile günlük Facebook kullanım süreleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmadığı görülmektedir. ($p>0,05$).

“Kontrol gruplarının son test puanları ile öğrencilerin günlük Facebook kullanım süresi arasında anlamlı bir farklılık var mıdır?” Sorusu çerçevesinde yapılan tek yönlü faktör analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.15. 6. Sınıf Kontrol Grubu Son Test Puanları ile Günlük Facebook Kullanım Süreleri Tek Yönlü Faktör Analizi Sonuçları

Grup		KT	SD	KO	F	p
Fen Bilimleri	Gruplar arası	591,62	2	295,812	1,1	,33
	Grup içi	10582,	40	264,572		
	Toplam	11174,	42			
İngilizce	Gruplar arası	182,75	2	91,379	,65	,52
	Grup içi	5577,6	40	139,442		
	Toplam	5760,4	42			

Tablo 4.15 incelendiğinde, 6. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde mevcut öğretim uygulanan grup (kontrol grubu) son

test puanları ile günlük Facebook kullanım süreleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmadığı görülmektedir ($p>0,05$).

Tablo 4.16. 7. Sınıf Kontrol Grubu Son Test Puanları ile Günlük Facebook Kullanım Süreleri Tek Yönlü Faktör Analizi Sonuçları

Grup		KT	SD	KO	F	p
Fen Bilimleri	Gruplar arası	74,777	2	37,389	,25	,77
	Grup içi	5861,6	40	146,541		
	Toplam	5936,4	42			
İngilizce	Gruplar arası	39,679	2	19,840	,11	,89
	Grup içi	6789,2	40	169,732		
	Toplam	6828,9	42			

Tablo 4.16 incelendiğinde, 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde mevcut öğretim uygulanan grup (kontrol grubu) son test puanları ile günlük Facebook kullanım süreleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmadığı görülmektedir. ($p>0,05$).

5. Sonuçlar ve Öneriler

Öğrencilerin, genel olarak tüm derslerde zorlanmaları ile birlikte çoğu zaman Fen bilimleri ve İngilizce derslerinde mevcut öğretim yöntemleri ile zorluk ve sıkılmalar yaşadığı gözlemlenebilmektedir. Teknoloji ile zenginleştirilen sınıf ortamları ile öğrenenin dikkatini çekmek ve farklılaştırmak öğrenme konusunda olumlu yönde ilerlemeler yapacağı düşünülmektedir. Özellikle vaktinin çoğunu geçirdikleri sosyal platformlar öğrencilere verilmesi istenen bilgilerin düzenlenerek ve belli bir plan dâhilinde verilmesi önemlidir. Bu amaçla sosyal ağların eğitim ve öğretim faaliyetlerinde nasıl kullanılacağına yapılan farklı araştırmalarla ortaya konmaya çalışılırken, aynı zamanda bu sitelerde eğitimsel eklentiler geliştirme üzerinde çalışmalar yapmakta olduğu söylenebilir.

Yapılan araştırmanın amacı, 6. ve 7. sınıf fen bilimleri ve İngilizce derslerinde sosyal ağ sitelerinden Facebook kullanımının etkilerinin incelenmesidir. Yapılan deneysel çalışma ile öğrencilere iki yazılı sınav arasındaki dersler deney grubunda Facebook desteği ile kontrol grubunda ise mevcut öğretim yöntemi ile işlenmiştir. Araştırma sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

Deney ve kontrol grubuna uygulanmış olan ön test puanları analiz edilmiş ve hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol grupları arasında anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p>0,05$). Bu sonuç bize, deney ve kontrol grubu öğrencilerinin hazırbulunuşluk ve bilişsel düzeylerinin yakın olduğu yorumu yapma imkânı verebilir.

Deney grubu öğrencilerinin ön test ve son test puanları analiz edilmiş ve hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol grupları arasında anlamlı bir farklılık görülmüştür ($p<0,05$). Bu sonuç literatür incelendiğinde bazı araştırmaların sonuçlarını destekler niteliktedir (Güler, 2015; Khan ve diğerleri, 2014; Karaman ve diğerleri, 2011; Ekici ve Kıyıcı, 2012; Malita, 2011; Sidekli ve Avaroğulları, 2013; Din vd, 2012; Lambić, 2016; Paul ve diğerleri, 2012; Ainin ve diğerleri, 2015; Irwin ve diğerleri, 2012; Manca ve Ranieri, 2013; Shih, 2011; Wang ve diğerleri, 2011). Ayrıca bu sonuç bazı araştırmaların sonuçlarına da ters düşmektedir (Kirschner ve Karpinski, 2010; Junco, 2012; Pasek ve Hargittai, 2009; Ogedebe, 2012).

Kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test puanları analiz edilmiş ve hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol grupları arasında anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p>0,05$). Ekici ve Kıyıcı (2012) ile Sidekli ve Avaroğulları (2013) yaptıkları çalışmalarda, Facebook'u sosyal bilgiler dersinde deneysel desenle kullanmış ve sonucunda kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test puanları arasında anlamlı farklılık bulmuşlardır. Bu yönüyle bulmuş olduğumuz sonuç, literatürdeki bazı çalışmaların sonuçlarına ters düşmektedir.

Deney ve kontrol gruplarının son test puanları analiz edilmiş ve hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol gruplarının son test puanları arasında anlamlı bir farklılık görülmüştür ($p<0,05$). Bu sonuç literatürdeki bazı çalışmalarını desteklemektedir (Sidekli ve Avaroğulları, 2013).

Çalışmada deney ve kontrol gruplarının ayrı ayrı son test puanları ile cinsiyet değişkeni analiz edilmiş ve aralarında hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol gruplarında anlamlı farklılık görülmemiştir ($p>0,05$).

Çalışmada deney ve kontrol gruplarının ayrı ayrı son test puanları ile günlük Facebook kullanım süreleri değişkeni analiz edilmiş ve aralarında hem 6. sınıf hem de 7. sınıf deney ve kontrol gruplarında anlamlı farklılık görülmemiştir ($p>0,05$). Bu sonuç literatürdeki bazı çalışmaların sonucuna ters düşmektedir (Lambić, 2016; Paul ve diğerleri, 2012).

Araştırma sonuçları, Facebook ile desteklenmiş bir öğrenme ortamının öğrenen açısından olumlu olacağını göstermektedir. Ancak bu ortamların tek başına değil yüz yüze eğitim-öğretim ortamı ile desteklenmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu düşünce literatürdeki bazı çalışmalarca da desteklenmektedir (Dalsgaard, 2008; Tınmaz, 2011).

Çalışma sırasında yapılan araştırmalarda Facebook'un kullanım oranının arttığı ortaya konan raporlarda belirtilmiştir (Socialbakers, 2016; We Are Social, 2016). Facebook gibi popüler sosyal medya ortamlarının belli plan ve düzen çerçevesinde eğitsel amaçlı kullanımı hem bilinçli internet kullanımı hem de kullanıcının faydasına olacağı düşünülmektedir.

Yukarıda bahsedilen sonuçlar çerçevesinde sonraki araştırmacılara şu önerilerde bulunulmaktadır:

Araştırma kapsamında 6. ve 7. sınıf öğrencilerine yönelik uygulanmıştır. Ancak benzer çalışmaların farklı sınıflara da uygulanabilir.

Araştırma fen bilimleri ve İngilizce derslerine yönelik yapılmıştır. Benzer bir çalışma Türkçe, matematik, sosyal bilgiler vb. derslerde de yapılabilir.

Araştırmada sosyal ağ olarak yalnızca Facebook kullanılmıştır. Ancak gerekli araştırmalar yapıldıktan sonra popüler olan ve öğretimin yapılabilmesine imkân sunan popüler farklı sosyal ağlarda da aynı çalışma yapılarak karşılaştırılabilir.

Deneysel yöntem kullanılan bu çalışmada aynı zamanda öğrencilerle birebir görüşmeler yapılarak karma bir yöntem izlenerek hem nicel hem de nitel bir çalışma yapılabilir.

Facebook kullanımı ile ilgili farklı değişkenlerce (anne ve babanın Facebook hesabının olması, ailede akıllı telefon sahibi kişi sayısı vb.) incelenerek sonuçlar daha da detaylandırılabilir.

Öğretmen adaylarının sosyal ağ kullanımına bakış açılarının geliştirilerek eğitsel kullanımına yönelik uygulamalar yapmaları, öğretmenlik hayatında aktif kullanabilmeleri için önemli olacaktır.

Özellikle sosyal konularla ilgili derslerin sosyal ağlar üzerinden işlenmesi ve öğrencilerin akademik başarısına etkilerinin araştırılması daha etkin sonuçlar verecektir.

Araştırmanın daha geniş kapsamlı olması ve farklı okullarda etkilerinin araştırılması daha detaylı sonuçlar elde edilmesine yardımcı olabilecektir.

İleride yapılacak çalışmalarda, öğrenciler farklı dersleri sosyal ağ üzerinden öğrenmesi sürecinin uzun süreli gözlem ve ölçümlere dayalı sonuçlar ile çalışılması literature katkısı anlamında önemli olacaktır.

Araştırmada Facebook'un gruplar kısmı kullanılarak yapılmıştır. İleride aynı çalışma Facebook'un farklı eklentileri (oyun vb.) üzerinde de yapılarak sonuçları araştırmacılar ile paylaşılabilir.

Facebook üzerinden dersleri oyunlaştırma yöntemi ile öğretim imkânı sunabilecek bir çalışma, ileride bu konuyla ilgilenen araştırmacılara önerilebilir.

Facebook üzerinden tasarlanan bir projenin, aşamalı olarak takibi ve katılımcıların etkin katılımı ile başarılı bir çalışma olabilecektir.

Facebook üzerinden öğrencilerin konu ile ilgili etkin katılımları ile dersi önceden kendi aralarında tartışma ve notlarını arşivleyerek materyal ve doküman havuzunun oluşturulması sağlanarak, bu gruba üye katılımcıların akademik başarıları uzun süreli takip edilebilir.

Kaynaklar

- Abusbiha, M. I. A. ve Mustaffa, C. S. (2014). The relationship between personal factors, facebook intensity and academic performance of youth students in Libya. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 155, 104-109.
- Acar, A. (2013). "Attitudes toward Blended Learning and Social Media Use for Academic Purposes: An Exploratory Study". *Journal of e-Learning and Knowledge Society*, 9(3), 107-126.
- Ainin, S., Naqshbandi, M. M., Moghavvemi, S. ve Jaafar, N. I. (2015). Facebook usage, socialization and academic performance. *Computers & Education*, 83, 64-73.
- Akbari, E., Pilot, A. ve Simons, P. R. J. (2015). Autonomy, competence, and relatedness in foreign language learning through Facebook. *Computers in Human Behavior*, 48, 126-134.
- Akcaoglu, M. ve Bowman, N. D. (2016). Using instructor-led Facebook groups to enhance students' perceptions of course content. *Computers in Human Behavior*. 65, 582-590

- Aksüt, M., Ateş, S., Balaban, S. ve Çelikkanat, A. (2012). İlk ve ortaöğretim öğrencilerinin sosyal paylaşım sitelerine ilişkin tutumları (facebook örneği). *Akademik Bilişim Konferansında sözlü olarak sunulmuştur.* Uşak, Uşak Üniversitesi.
- Al-rahmi, W. M., Othman, M. S., & Musa, M. A. (2014). The improvement of students' academic performance by using social media through collaborative learning in Malaysian higher education. *Asian Social Science*, 10(8), 210-221.
- Altunışık, R., Çoşkun, R., Bayraktaroğlu, S. ve Yıldırım, E. (2007). Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntemleri SPSS Uygulamalı. Sakarya: Sakarya Yayıncılık.
- Anderson, P. (2007). What is web 2.0? Ideas, technologies and implications for education. Bristol: JISC.
- Arrington, M. (2005). 85% of college students use Facebook. Retrieved March, 23, 2006.
- Asterhan, C. S. ve Rosenberg, H. (2015). The promise, reality and dilemmas of secondary school teacher-student interactions in Facebook: The teacher perspective. *Computers & Education*, 85, 134-148.
- Atal, D. (2010). İnfomal öğrenme bağlamında öğrencilerin teknoloji kullanım durumları, beklentileri ve web 2.0 uygulamaları konusundaki görüşleri. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- Atıcı, B. ve Yıldırım, S. (2010). Web 2.0 uygulamalarının e-öğrenmeye etkisi. *Akademik Bilişim*, 10, 10-12.
- Balaman, F. ve Karataş, A. (2012). Lise Öğrencilerinin İnternet Ortamında Sosyal Paylaşım Sitelerini Kullanım Amaçları ve Sosyal Paylaşım Unsurları. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 1(1), 497-504.
- Balcı, A. (2004). Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntem, Teknik ve İlkeleri. Ankara: Pegem Yayınları.
- Başhan, F. (2011). İnternetin Çeşitli Yönleriyle Türk Toplumunca Benimsenmesi: Karaman Örneği. (Yüksek Lisans Tezi). Türkiye: Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi.
- Belin, M., ve Yıldız, H. (2011). Lise Öğrencilerinin Facebook Adlı Sosyal Paylaşım Sitesini Kullanma Amaçları Üzerine Sosyolojik Bir İnceleme: Eskişehir Örneği. www.meb.gov.tr/meb_iys_dosyalar/26.10032002_06.pdf
- Bosch, T. E. (2009). Using online social networking for teaching and learning: Facebook use at the University of Cape Town. *Communication Theory and Research*, 35(2), 185-200.
- Boyd, d. ve Ellison, N.B. (2007). "Social network sites: Definition, history, and scholarship". *Journal of Computer-Mediated Communication*, 13(1), 210-230.
- Boyd, S., 2003. Are you ready for social software??. http://www.stoweboyd.com/message/2006/10/are_you_ready_f.html.
- Böke, K (2009). Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntemleri (s.3-30). İstanbul: Alfa Yayınları.
- Butcher, M. F. (2010). Online social networks and their impact on student expectations of university-provided learning technology (Doktora Tezi), Amerika Birleşik Devletleri: Northern Arizona Üniversitesi.
- Büyüköztürk, Ş. (2001). Deneysel Desenler: Öntest-Sontest Kontrol Grubu, Desen ve Veri Analizi, 4. Baskı, Pegem Akademi Yayıncılık, Ankara
- Büyüköztürk, Ş. (2013). Bilimsel Araştırma Yöntemleri (15. Baskı). Pegem Akademi Yayınları, Ankara.
- Cambridge Dictionary (2013). definition of social network. Cambridge Dictionaries Online: <http://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/social-network>.

- Cassidy, J. (2006). Me media: How hanging out on the internet became big business. *The New Yorker*, 82 (13), 50. http://www.newyorker.com/archive/2006/05/15/060515fa_fa ct_cassidy (Erişim Tarihi: 10.09.2016).
- Çakmak, T. (2012). Kurumsal içerik ve bilgi yönetimi kapsamında Web 2.0 teknolojileri: "Enterprise 2.0". *Bilgi Yönetimi 2.0: Sosyal Ağlarda Bilgi Hizmetleri Sempozyumu*, 175-187, Samsun.
- Çevik, Ç. (2015). Dünden Bugüne Sosyal Ağlar. <http://blog.misface.com/dunden-bugune-sosyal-aglar-2/> (Erişim Tarihi: 10.09.2016)
- Dalsgaard, C. (2008). Social networking sites: Transparency in online education. *European University Information Systems Organisation*. from Retrieved June.
- Deniz, A. (2012). Sosyal ağ kullanımı ve sosyal ağlarda benlik algısı: Muğla ili örneği. (Yüksek Lisans Tezi), İzmir: Ege Üniversitesi.
- Deperlioğlu, Ö. ve Köse, U. (2010). Web 2.0 teknolojilerinin eğitim üzerindeki etkileri ve örnek bir öğrenme yaşantısı. *Akademik Bilişim*, 10-12.
- Din, N., Yahya, S. ve Haron, S. (2012). Information retrieval and academic performance among Facebook users. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 68, 258-268.
- Downes, S. (2006). E-learning 2.0. *National Research Council of Canada Elearn Magazine*.
- Ekici, M. ve Kıyıcı, M. (2012). Sosyal ağların eğitim bağlamında kullanımı. *Uşak Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 5(2), 156-167.
- Erkul, R. E. (2009). Sosyal Medya Araçlarının (Web 2.0) Kamu Hizmetleri ve Uygulamalarında Kullanılabilirliği. *Türkiye Bilişim Derneği-Bilişim Dergisi*, (116). <http://www.bilisimdergisi.org/index.php?sayi=116> (Erişim Tarihi: 09.09.2016).
- Facebook (2016). <https://www.facebook.com> (Erişim Tarihi: 10.09.2016).
- Fox, F. E., Morris, M., & Rumsey, N. (2007). Doing synchronous online focus groups with young people methodological reflections. *Qualitative Health Research*, 17(4), 539-547.
- Fraenkel, J. R. ve Wallen, N. E. (2000). *How to Desing and Evaluate Research in Education*. McGraw-Hill.
- Glynn, C. J., Hüge, M. E. ve Hoffman, L. H. (2012). "All the news that's fit to post: A profile of news use on social networking sites". *Computers in Human Behavior*, 28 (1), 113-119.
- Gray, R., Vitak, J., Easton, E. W. ve Ellison, N. B. (2013). Examining social adjustment to college in the age of social media: Factors influencing successful transitions and persistence. *Computers & Education*, 67, 193-207.
- Gülbahar, Y., Kalelioğlu, F. ve Madran, O. (2010). Sosyal ağların eğitim amaçlı kullanımı. XV. Türkiye'de İnternet Konferansı, 2-4.
- Güler, K. (2015). Social media-based learning in the design studio: A comparative study. *Computers & Education*, 87, 192-203.
- Gürsul, F. (2016). İleri İstatistiksel Yöntemler ve Veri Analizi, http://yunus.hacettepe.edu.tr/~fatihg/SPSS/hafta4_PDF.pdf, (Erişim tarihi:10.09.2016).
- Hew, K. F. (2011). Students' and teachers' use of Facebook. *Computers in Human Behavior*, 27(2), 662-676.
- Hiltz, S. R. ve Turoff, M. (1993). *The network nation: Human communication via computer*. Mit Press.
- Horzum, M. B. (2010). Öğretmenlerin Web 2.0 araçlarından haberdarlığı, kullanım sıklıkları ve amaçlarının çeşitli değişkenler açısından incelenmesi. *Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi*, 7(1), 603-634.
- Huang, W. H. D., Hood, D. W. ve Yoo, S. J. (2013). Gender divide and acceptance of collaborative Web 2.0 applications for learning in higher education. *The Internet and Higher Education*, 16, 57-65.
- Hung, H. T. ve Yuen, S. C. Y. (2010). "Educational use of social networking technology in higher education". *Teaching in Higher Education*, 15(6), 703-714.
- Irwin, C., Ball, L., Desbrow, B. ve Leveritt, M. (2012). Students' perceptions of using Facebook as an interactive learning resource at university. *Australasian Journal of Educational Technology*, 28(7), 1221-1232.
- İset, V. (2012). SPSS: Paired Sample t-Test (Bağımlı Örneklem t-Testi), <http://volkaniset.blogspot.com.tr/2012/11/spss-paired-sample-t-test-bagml.html>, (Erişim tarihi:10.09.2016).
- Junco, R. (2012). In-class multitasking and academic performance. *Computers in Human Behavior*, 28(6), 2236-2243.
- Junco, R. (2015). Student class standing, Facebook use, and academic performance. *Journal of Applied Developmental Psychology*, 36, 18-29.
- Kalaycı, Ş. (2014). SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri (6. Baskı), Asil Yayınları, Ankara.
- Karaman, K. Ekici, M. Akgün, E. (2011). Examining Effects of Different Levels of Blended Learnig Activities on Student Achievement and Retention of Learning. *International Coference on New Horizons in Education*, Guarda.
- Karasar, N. (2006). *Bilimsel Araştırma Yöntemi* (16. Baskı). Ankara: Nobel Yayıncılık.
- Karasar, N. (2009). *Bilimsel Araştırma Yöntemi*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Karpinski, A. C., Kirschner, P. A., Ozer, I., Mellott, J. A., & Ochwo, P. (2013). An exploration of social networking site use, multitasking, and academic performance among United States and European university students. *Computers in Human Behavior*, 29(3), 1182-1192.
- Kaya, A. (2011). Öğretmen adaylarının sosyal ağ sitelerini kullanım durumları ve İnternet bağımlılığı düzeyleri (Yüksek Lisans Tezi), İzmir: Ege Üniversitesi.
- Khan, M. L., Wohn, D. Y. ve Ellison, N. B. (2014). Actual friends matter: An internet skills perspective on teens' informal academic collaboration on Facebook. *Computers & Education*, 79, 138-147.
- Kirschner, P. A. ve Karpinski, A. C. (2010). Facebook® and academic performance. *Computers in human behavior*, 26(6), 1237-1245.
- Kobak, K. ve Biçer, S. (2008). Facebook sosyal paylaşım sitesinin kullanım nedenleri. In 8th International Education Technology Conference, 568.
- Koç, M. ve Karabatak, M. (2011). Sosyal Ağların Öğrenciler Üzerindeki Etkisinin Veri Madenciliği Kullanılarak İncelenmesi. 5. Bilgisayar Ve Öğretim Teknolojileri Sempozyumu, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Lambiç, D. (2016). Correlation between Facebook use for educational purposes and academic performance of students. *Computers in Human Behavior*, 61, 313-320.
- Lampe, C., Wohn, D. Y., Vitak, J., Ellison, N. B. ve Wash, R. (2011). Student use of Facebook for organizing collaborative classroom activities. *International Journal of Computer-Supported Collaborative Learning*, 6(3), 329-347.
- Malita, L. (2011). Can we use Facebook like a teaching and learning tool? *Journal Plus Education*, 7(1), 101-109.
- Manca, S. ve Ranieri, M. (2013). Is it a tool suitable for learning? A critical review of the literature on Facebook as a technology-

- enhanced learning environment. *Journal of Computer Assisted Learning*, 29(6), 487-504.
- Mason, R. ve Rennie, F. (2008). *E-Learning and Social Networking Handbook: Resources for Higher Education*. New York: Taylor & Francis.
- Mazman, S. G. (2009). *Sosyal ağların benimsenme süreci ve eğitsel bağlamda kullanımı (Yüksek Lisans Tezi)*. Türkiye: Hacettepe Üniversitesi.
- McLoughlin, C. ve Lee, M. J. (2007, December). Social software and participatory learning: Pedagogical choices with technology affordances in the Web 2.0 era. In *ICT: Providing choices for learners and learning. Proceedings asicilite Singapore 2007* (pp. 664-675).
- Metin, M. (2014). *Eğitimde Bilimsel Araştırma Yöntemleri*. Pegem Akademi Yayınları, 1. Baskı, Ankara.
- Mina, G. (2010). *Measurement of online social networks (Doktora Tezi)*, Amerika Birleşik Devletleri: University of California, Irvine.
- Nagi, K ve Vate-U-Lan, P. (2009). "Using emergent technologies for facilitating engaged learning in a virtual learning environment". *International Journal of the Computer, The Internet and Management*, 17(1), 61-66.
- Neuman, W. L. (2008). *Toplumsal Araştırma Yöntemleri Nitel Ve Nicel Yaklaşımlar I-II. (S. Özge, Çevirisi)*. İstanbul: Yayınodası.
- Ogedebe, P. M., Emmanuel, J. A. ve Musa, Y. (2012). A survey on Facebook and academic performance in Nigeria Universities. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2(4), 788-797.
- Olçay, D. (2006). *E-ticaretin temelleri*. İstanbul: Pusula Yayıncılık.
- Owen, M., Grant, L., Sayers, S. ve Facer, K. (2006). *Social software and learning*. Bristol, UK: FutureLab.
- Özmen, F., Aküzüm, C., Sünkür, M. ve Baysal, N. (2011, May). Sosyal ağ sitelerinin eğitsel ortamlardaki işlevselliği. In *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)* (pp. 16-18).
- Pasek, J. ve Hargittai, E. (2009). Facebook and academic performance: Reconciling a media sensation with data. *First Monday*, 14(5).
- Paul, J. A., Baker, H. M. ve Cochran, J. D. (2012). Effect of online social networking on student academic performance. *Computers in Human Behavior*, 28(6), 2117-2127.
- Pinterest (2016). *Top 13 Web 2.0 Tools for Classrooms*. <https://www.pinterest.com/pin/92394229828246482/> Erişim Tarihi: (10.09.2016).
- Quentin, D. (2006). *Web 2.0 Ideas for Educators, A Guide To RSS And More, Version 2.0*, Creative Common, Canada. <http://www.teachinghacks.com/audio/100ideasWeb2educators.pdf> (Erişim tarihi: 10.09.2016).
- Rambe, P. (2012). Activity theory and technology mediated interaction: cognitive scaffolding using question-based consultation on Facebook. *Australasian Journal of Educational Technology*, 28(8), 1333-1361.
- Sánchez, R. A., Cortijo, V. ve Javed, U. (2014). Students' perceptions of Facebook for academic purposes. *Computers & Education*, 70, 138-149.
- Saykılı, A. (2014). *Çevrimiçi Sosyal Ağların Yabancı Dil Eğitimini Destekleme Potansiyeli: Facebook Örneği*. (Yüksek Lisans Tezi), Türkiye: Anadolu Üniversitesi.
- Seferoğlu, S. S. ve Yıldız, H. (2014). *Dijital çağın çocukları: İlköğretim öğrencilerinin Facebook kullanımları ve internet bağımlılıkları üzerine bir araştırma*. *İletişim ve Diplomasi* (2), 31-48.
- Selwyn, N. (2009). The digital native-myth and reality. In *Aslib Proceedings (Vol. 61, No. 4, pp. 364-379)*. Emerald Group Publishing Limited. July.
- Selwyn, N. (2012). *Social media in higher education. The Europa world of learning*. London, UK: Routledge.
- Sendurur, P., Sendurur, E., & Yılmaz, R. (2015). Examination of the social network sites usage patterns of pre-service teachers. *Computers in Human Behavior*, 51, 188-194.
- Shih, R. C. (2011). Can Web 2.0 technology assist college students in learning English writing? Integrating Facebook and peer assessment with blended learning. *Australasian Journal of Educational Technology*, 27(5).
- Sidekli, S. ve Avaroğulları, M. (2013). Facebook: sosyal bilgiler öğretiminde yeni bir yöntem. *Cumhuriyet International Journal of Education*, 2(2), 145-154.
- Socialbakers (2016). *Facebook statistics directory*. <https://www.socialbakers.com/statistics/facebook/> (Erişim Tarihi: 10.09.2016).
- Tanyeri, T. (2004). *Fen Bilgisi Öğretmenlerinin Web Tabanlı Öğretime İlişkin Görüşlerinin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Türkiye: Anadolu Üniversitesi.
- Tınmaz, H. (2011). *Utilization of social networking websites in education: A case of Facebook*. (Doktora Tezi). Türkiye: ODTÜ.
- Tiryakioğlu, F. ve Erzurum, F. (2011, April). Bir eğitim aracı olarak ağların kullanımı. In *2nd International Conference on New Trends in Education and Their Implications* (pp. 27-29).
- Tsovaltzi, D., Puhl, T., Judele, R. ve Weinberger, A. (2014). Group awareness support and argumentation scripts for individual preparation of arguments in Facebook. *Computers & Education*, 76, 108-118.
- Uçak, N. Ö. ve Çakmak, T. (2010). *Hacettepe Üniversitesi Bilgi ve Belge Yönetimi öğrencilerinin web 2.0 araçlarını kullanım özellikleri*. *Uluslararası 2. Değişen Dünyada Bilgi Yönetimi Sempozyumu 22-24 Eylül 2010 Ankara: Hacettepe Üniversitesi*, 44-53.
- Wang, B. T., Sheu, T. W. ve Masatake, N. (2011). Evaluating the English-learning of engineering students using the Grey SP chart: A Facebook case study in Taiwan. *Global Journal of Engineering Education*, 13(2), 51-56.
- Wang, Q., Woo, H. L., Quek, C. L., Yang, Y., & Liu, M. (2012). Using the Facebook group as a learning management system: An exploratory study. *British Journal of Educational Technology*, 43(3), 428-438.
- We Are Social, (2016). *Digital In 2016*. http://www.slideshare.net/wearesocialsg/digital-in-2016?from_action=save (Erişim Tarihi: 09.10.2016).
- Yazıcıoğlu, Y. ve Erdoğan, S. (2004). *SPSS Uygulamalı Bilimsel Araştırma Yöntemleri*. Ankara: Detay Yayıncılık.
- Yiğit, N., Alev, N. ve Çavdar, O. (2010). *Fen Bilgisi ve Fizik Öğretmen Adaylarının Sosyal Ağ Sitelerine Yönelik Düşünceleri*, 9. Ulusal Fen bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.



Prebiyotik Oligosakkaritlerin Kaynakları, Üretimleri ve Gıda Uygulamaları

Mehmet Demirci^{1*} Osman Sağdıç², Mustafa Çavuş³, Halime Pehlivanoglu¹ Muhammed Yusuf Çağlar¹, Mustafa Tahsin Yılmaz²

¹ İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Halkalı-İstanbul

² Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa Kampüsü, Esenler-İstanbul

³ Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Iğdır

(Dergiye gönderilme tarihi: 03 Nisan 2017, Kabul Tarihi: 11 Temmuz 2017)

Öz

Oligosakkaritler, uzun yıllardır eczacılıkta ilaç takviyesi, kilo kontrol ajanı ve diyet lifi olarak; gıda endüstrisinde ise tatlandırıcı, nem tutucu ve kabartıcı ajan gibi farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Son yıllarda prebiyotik özelliğe sahip oligosakkaritlerin, bağırsak florasında bulunan konakçılar için önemli katkılar sağladığının ortaya konması, fonksiyonel gıda araştırmacılarının dikkatlerini bu konuya çekmiştir. Bu derlemede prebiyotik bileşiklerin büyük bir bölümünü oluşturan oligosakkaritlerin önemi, bulunduğu kaynaklar, elde ediliş yöntemleri ve fonksiyonel gıdalarda kullanım potansiyeli vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Oligosakkaritler, kaynakları, elde ediliş yöntemleri, fonksiyonel gıdalar.

Sources, Production and Food Applications of Prebiotic Oligosaccharides

Abstract

Oligosaccharides have been extensively used for different purposes such as drug supplement, weight controlling agent and dietary fiber in pharmacy and as sweetener, humectant and bulking agent in food industry. Recently, revelation of the fact that oligosaccharides having prebiotic properties make an important contribution to the host flora in intestines, has called the attention of functional food researchers to this topic. In this review, the importance, the resources, obtainment methods and the potential use of oligosaccharides constituting the majority of prebiotics in functional foods were mentioned.

Keywords: Oligosaccharides, resources, obtainment methods, functional foods.

1. Giriş

Prebiyotik tanımı ilk defa 1995 yılında, Gibson ve Roberfroid tarafından yapılmıştır (Rolim, 2015). Prebiyotikler, insan ince bağırsağında enzimler tarafından sindirilmeden direkt olarak kalın bağırsağa geçen ve bağırsak florasında bulunan yararlı bakterilerin seçimli olarak (Rolim, 2015) çoğalmasını ve/veya aktivitelerini artırarak bu mikroorganizmalardan metabolizmanın en iyi şekilde faydalanmasını sağlayan fermente olmuş besin bileşenleri olarak tanımlanmaktadır (Roberfroid, 2007; Al-Sheraji ve ark., 2013; Bindels ve ark., 2015). Dirençli kısa zincirli karbonhidratlar olarak da adlandırılan prebiyotikler, insan metabolizmasındaki sindirim enzimleri tarafından

sindirilemezler (Li ve ark., 2007; Wang, 2009). Prebiyotikler bağırsak florasındaki mikroorganizmalar olmaksızın da immünomodülatör (bağışıklık sisteminin gücünü artırma veya azaltma yoluyla bağışık sisteminin yanıtını değiştiren ajan) olarak görev yapabilmektedir (Kunová ve ark., 2011).

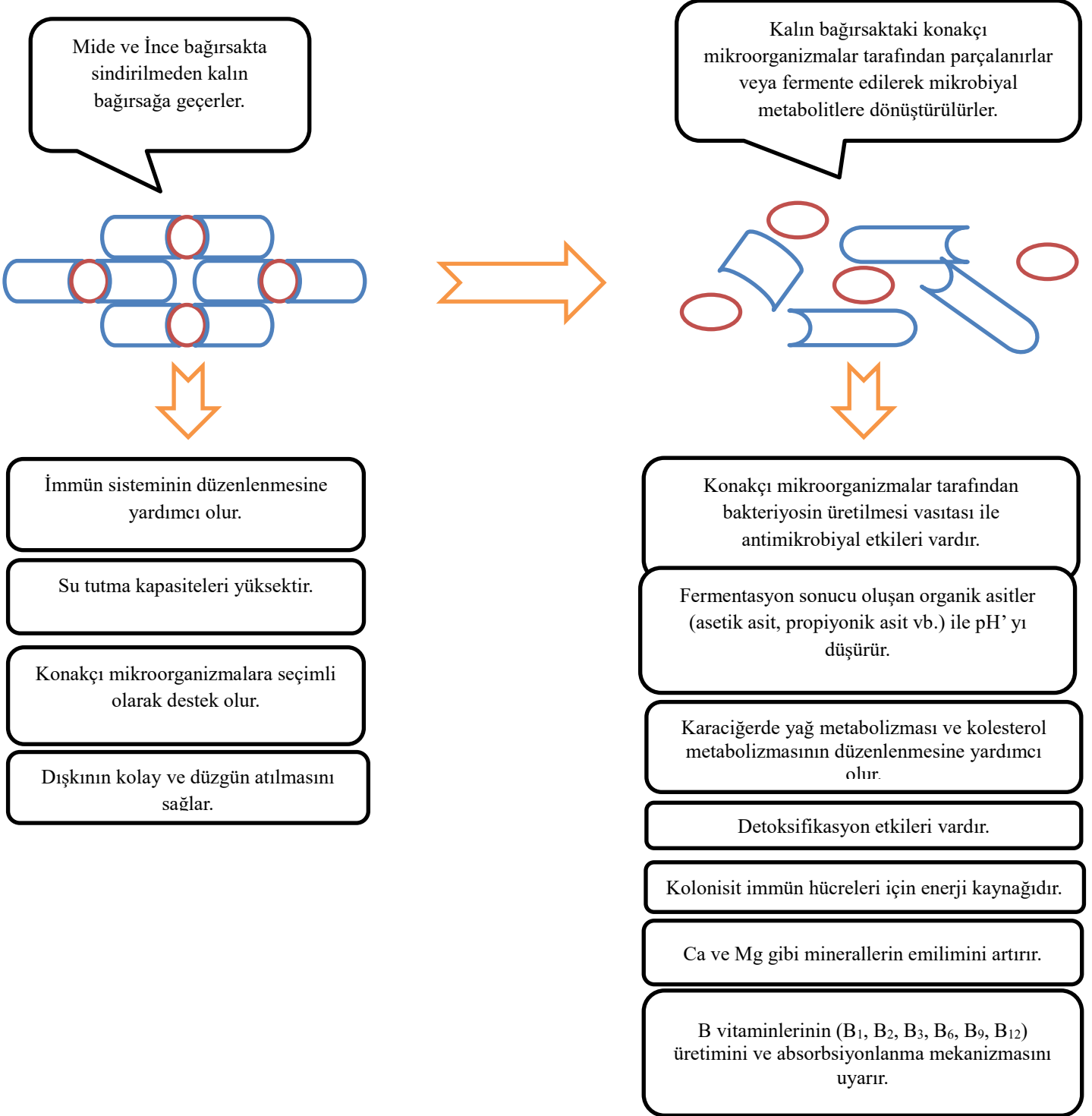
Prebiyotiklerin tüketimi, bağırsak enfeksiyonuna bağlı ishahin önlenmesi, kalsiyumun alınımının artırılması sonucu osteoporozun önlenmesi, obezite ve tip2 diyabet riskinin azaltılması, toksik ürünlerin nötralizeasyonunucunda kolon kanser riskinin azaltılması, immün sisteminin düzenlenmesi ve ürogenital sistemin korunması gibi belli başlı hastalıkların oluşma risklerinin azaltılmasında etkili olmaktadır (Oliveira ve ark., 2011).

¹ Sorumlu Yazar: İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Küçükçekmece, 34303, İstanbul, mehmet.demirci@izu.edu.tr

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nın yapmış olduğu tanımlamaya göre prebiyotik, bağırsak florasındaki konakçı mikroorganizmaların seçimli olarak büyüme ve gelişmesine katkı sağlayan gıda bileşenidir. Bu açıklamadan bir prebiyotik lif olabileceği fakat bir lifin prebiyotik olamayacağı anlamı çıkmaktadır (Phillips, 2013; Bindels ve ark., 2015). İnsan

enzimleri tarafından sindirilemeyen karbonhidrat moleküllerinin yanı sıra dirençli nisasta ve şeker poliollerleri de prebiyotik özellik göstermektedir (Al-Sheraji ve ark., 2013).

Bir gıda bileşeninin prebiyotik olarak sınıflandırılabilmesi için (Şekil 1),



Şekil 1. Prebiyotiklerin Metabolizmadaki davranışları

- Üst gastrontestinal bölgede hidrolize ve absorbe olmamalı,
- Bağırsağa ulaştığında probiyotik mikroorganizmalar tarafından seçici bir biçimde metabolize olmalı,
- Bağırsak mikroflorasının gelişmesine katkı sağlamalı ve aktivitesini arttırmalıdır (Manning ve Gibson, 2004; Roberfroid, 2007; Oliveira ve ark., 2011; Slavin, 2013).

Bir probiyotik kolona ulaştıktan sonra metabolizmada,

- Bağırsak mikroflorasını desteklemeli ve bağırsak geçiş mekanizmasını uyarmalı,
- Normal dışkı kıvamı, ishal ve kabızlığın önlenmesi hususunda kolonik mikroflorayı değiştirmeli,
- Glukoz ve kolesterol gibi maddelerin miktarını dengelemeli, yalnızca ihtiyaç olan maddelerin absorpsiyonunu desteklemeli,
- Bifidobakteriler ve laktobasillerin gelişimini ve çoğalmasını desteklemeli,
- B vitaminlerinin (B₁, B₂, B₃, B₆, B₉, B₁₂) üretimini ve absorpsiyon mekanizmasını uyarmalı,

- Bağırsaklık sistemini desteklemeli,
- Obezitenin kontrolüne katkı sağlamalı,
- Osteoporoz oluşma riskini azaltmalıdır (Oliveira ve ark., 2011).

Ekzojen prebiyotiklere ilave olarak insan vücudu büyük oranlarda müsin formunda endojen prebiyotikler de üretmektedir. Özellikle anne sütünde bebeklerin mikroflorasını olumlu yönde etkileyecek oligosakkaritler bulunmaktadır ve bu oligosakkaritler “ilk ve orijinal prebiyotik” olarak kabul edilirler (Tuohy ve ark., 2005; O’Donnell ve Kearsley, 2012).

Prebiyotiklerin büyük çoğunluğu oligosakkaritler ve polisakkaritlerdir, fakat bazı şeker alkollerini, modifiye karbonhidratlar ve şeker poliollerinin de prebiyotik özellik gösterdiği ifade edilmiştir (Gibson, 2004; O’Donnell ve Kearsley, 2012; Al-Sheraji ve ark., 2013). Sağlığa olan önemli katkılarının yanı sıra prebiyotikler gıda endüstrisinde de çeşitli fonksiyonel amaçlar için kullanılmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Prebiyotiklerin Gıda Uygulamaları (Wang, 2009)

Uygulanan Gıda	Fonksiyonel Özellikler
Yoğurt ve tatlılar	Şeker ikamesi, tekstür, hoş tat ve lif
Alkollü alkolsüz içecekler	Şeker ikamesi, tekstür, hoş tat, köpük ve stabilizatör
Hamur ürünleri (ekmek)	Yağ ya da şeker ikamesi, tekstür, hoş tat ve lif
Et ürünleri	Yağ ikamesi, tekstür, hoş tat ve lif
Diyetetik ürünler	Yağ ya da şeker ikamesi, tekstür, hoş tat ve lif
Kek ve bisküvi	Şeker ikamesi, tekstür, nem dengeleyici, hoş tat ve lif
Çikolata	Şeker ikamesi, ısıl direnç, tekstür
Şekerleme	Şeker ikamesi, tekstür, hoş tat ve lif
Çorba ve soslar	Şeker ikamesi
Bebek mamaları	Tekstür, hoş tat ve stabilizatör
Peynir	Yağ ikamesi (inülin)

Başta çeşit ve dizi olmak üzere yapısındaki monosakkaritler bakımından da farklılık gösteren birçok prebiyotik bulunmaktadır. Oligosakkaritler (OS) 3 ile 10 arası sakkarit uzunluğuna sahip şekerlerdir (Andersson ve ark., 2001). bileşenler, çeşitli bitkilerde doğal olarak bulunabilmeleri birlikte enzimatik, hidrolitik ya da hidrotermal proses sonucu elde edilebilmektedir (Brannon, 2003; Gibson, 2004).

Fruktooligosakkaritler (FOS), galaktooligosakkaritler (GOS) ve izomaltooligosakkaritler (IMO) gibi prebiyotiklerin çoğu, birçok bitki ve alg polisakkaritlerinden ya doğrudan izole edilir ya da çeşitli prosesler (enzimatik işlemler gibi) ile sentezlenir (O’Donnell ve Kearsley, 2012; Saad ve ark., 2013).

Stowell (2007) prebiyotikleri gelişmiş ve gelişmekte olan prebiyotikler olarak 2 sınıfa ayırmıştır. İnülin, FOS, GOS, laktuloz ve polidekstroz gelişmiş prebiyotikler olarak tanımlanırken, IMO, ksilooligosakkaritler ve laktitol ise gelişmekte olan prebiyotikler olarak sınıflanmaktadır. FOS ve inülin, üzerinde en fazla çalışılmış prebiyotiklerdir. Bunları GOS ve laktuloz takip etmektedir (van Loo, 2004).

1.1. Oligosakkaritler

Oligosakkaritlerin 1980 ’lerden beri düşük kalorili kabartma ajanı olarak ticareti yapılmaktadır. Son yıllarda, fonksiyonel özelliklerinden dolayı gıda ve eczacılık sektöründe daha sık kullanılmaya başlanmıştır. Prebiyotik oligosakkaritlerin gıda

çeşitli gıda uygulamaları Tablo 2' de verilmiştir. OS, polimerizasyon derecesi (PD) 3 ile 10 arasında değişen sakkaritlerden oluşan düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlardır (Weijers ve ark., 2008). Oligosakkaritlerde monosakkarit

ünitelerinin anomerik C atomları (C1 ya da C2) insan sindirim enzimlerinin hidrolitik aktivitesine karşı dirençli olan asidik bağlara sahiptir (Roberfroid ve Slavin, 2000).

Tablo 2. Prebiyotik Oligosakkaritlerin Fonksiyonel Gıdalarda Kullanımı

Oligosakkarit Adı	Kullanıldığı Gıda	Elde Edilen Sonuçlar	Referans
1	Domuz budunda kullanılan fosfat ve dekstroz yerine ikame madde olarak kullanılmıştır.	Duyusal analiz ve görünüş bakımından çok az bir değişme olsa da tüketiciler tarafından daha sağlıklı, doğal ve yeme kalitesini artırdığını belirtmişlerdir.	Resconi ve ark., 2015
2	Yenilebilir MC bazlı filmlerde laktik asit bakterilerini taşıyıcı olarak kullanılmıştır	Laktik asit bakterilerinin muhafazada başarılı olmuştur. Aynı zamanda immobilize edici ajan olarak kullanılmaya uygundur.	Romano ve ark., 2014
3	Somon ekmekte kullanılmıştır.	Ekmek hacmini düşürmüş, ekmek içinin sertliğini artırmış ve kabuğun daha koyu olmasını sağlamıştır.	Morris ve Morris, 2012
4	Fruktooligosakkaritler Yumuşak (kremleştirilmiş) sütlü çikolata tatlılarda kullanılmıştır.	Sineresis gözlemlenmemiş, raf ömrü boyunca fruktonlar gözlemlenmiştir. Aynı zamanda tat karakteri gelişmiştir.	Valencia ve ark., 2016
5	Elmada ozmotik ajan olarak kullanılmıştır	Sükroza göre daha az su kaybı olmuştur.	Matussek ve ark., 2008
7	Dondurma	Erime zamanı, erime sıcaklığı ve yağ ve su arasındaki etkileşim ve ayrılma süresini kayda değer bir biçimde artırmıştır.	Balthazar ve ark., 2017
8	Ananas, mango ve portakal suyu	Vizkoziteyi artırmıştır. En yüksek konsantrasyonda bile herhangi bir olumsuz görüntüye neden olmamıştır.	Freitas ve Jackix, 2004
9	Galaktooligosakkaritler Bütün halde pişmiş jambon	Şeker içeriğini azaltmak veya tamamen kaldırmak için formülasyonda kullanılmıştır. Olumlu sonuçlar alınmıştır.	Passos ve Park, 2003
10	Bisküvi	Dekstroz yerine kullanımı çok az bir şekilde duyusal özellikleri etkilemiştir. Renk değerlerini etkilememiştir. Bisküvinin aromasında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.	Resconi ve ark., 2016
11	Ksilooligosakkaritler Yoğurt, şekerleme, ekmek ve içeceklerde	Toplam kaliteyi olumlu etkilemiştir. pH, toplam çözünür madde ve titre edilebilir asitlik ve renk üzerinde herhangi bir olumsuz değişiklik olmamıştır. Enzimatik ve mikrobiyal bozulma 4-6 ay arasında görülmemiştir.	Renuka ve ark., 2009
12	Ekmek Üretimi	Ekmek üretimi esnasında, hamura katılan ksilanaz enzimleri (X11 ve X12) ile hamurda bulunan ksilandan ksilooligosakkarit üretilerek hamurdaki KSO miktarı artırılmıştır. Bunun sonucunda ekmeğin daha yumuşak ve daha hacimli olduğu bildirilmiştir.	Carvalho ve ark., 2017
13	Rafinoz ailesi oligosakkaritleri	Somon ekmekte kullanılmıştır. Tesktür ve organoleptik özelliklerine katkı sağlamıştır. Pişirme sonrası sindirimde glukoz salınımını azaltmıştır.	Ishwarya ve Prabhasankar, 2013

Prebiyotik oligosakkaritler; bitkilerden izolasyon, mikrobiyal ya da enzimatik sentez ve polisakkaritlerin enzimatik hidrolizi olmak üzere 3 farklı metotla üretilmektedirler (Gulewicz ve ark., 2003). Son yirmi yılda glukoz-oligosakkaritler, kito-

oligosakkaritler ve agar-oligosakkaritleri gibi birçok oligosakkarit için patent çalışmaları yapılmıştır (Ziemer ve Gibson, 1998).

Oligosakkaritler önemli fizyokimyasal ve fizyolojik özellikler göstermenin yanı sıra diyet lifi ve prebiyotiktir. OS 'ce

zengin diyetler bağırsak mikrobiyotasını geliştirir. Endojen bakteriler tarafından bağırsakta fermente olarak enerji üretir, metabolik substrat görevi yapar, laktik asit ve kısa zincirli yağ asitlerine dönüşür (Quigley, 2010). Bu bileşikler probiyotiklerin gelişimine katkıda bulunur (Qiang ve ark., 2009).

OS'in fermentasyonunda doğrusal ya da dallanmış formda olması önem arz etmektedir. Düz zincirli oligosakkaritler, dallanmış yapıdaki oligosakkaritlere oranla daha fazla parçalanmaktadır ve bifidobakteriler de düşük PD'ne sahip karbonhidratları kullanmaktadır (Cummings ve ark., 2001; Al-Sheraji ve ark., 2013).

OS, sukrozun 0.3-0.6 katı tatlılık gösterirler ve bu özelliklerinden dolayı gıda formülasyonlarında sukroz alternatifi olarak kullanılırlar. Ayrıca düşük kalorili olmasından dolayı OS, gıda formülasyonlarında kabartıcı ajan olarak kullanılır. Su aktivitesini arttırmadan yüksek nem çekme özelliği olduğundan nem tutucu olarak kullanılır. Mono- ve di-sakkaritler ile kıyaslandığında yüksek molekül ağırlıklarından dolayı daha viskozduurlar. OS'in stabilitesi şeker içeriğine, halka yapısına, anomerik konfigürasyona ve bağlanma tipine göre değişiklik göstermektedir. Genellikle β - bağlanmalar α - bağlanmalara, heksozlar pentozlara oranla daha dirençlidir. Düşük pH ve yüksek sıcaklık OS'ların fizikokimyasal özelliklerini bozmakta ve besinsel değerini düşürmektedir. OS yapısal olarak oligopeptitlerden ve oligonükleotitlerden daha fazla çeşitlilik göstermektedir (Raman ve ark., 2005; Patel ve Goyal, 2011).

1.2. OS'in Yapısal Analizi ve Tanımlanması

OS'in fiziko-kimyasal özellikleri ile fonksiyonel özellikleri arasındaki sıkı ilişkinin anlaşılması için yapılarının iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Yapısal analizler, oligosakkaritleri oluşturan monosakkaritlerin dizilimi, bağlanması, dallanması ve anomerik konfigürasyonunun ortaya konması ile belirlenir (Patel ve Goyal, 2011). İnce tabaka kromatografisi, OS'in PD'nin tespitinde kullanılır. Kullanılan analitik metotlar arasında en gözdesi, kesin sonuç vermesi, analitik çeşitlilik ve yüksek hassasiyet gibi özelliklerinden dolayı kütle spektrometresidir. Son yıllarda hızlı atom bombardıman tekniği, elektrosprey iyonizasyon ve matris-yardımlı lazer desorpsiyon/iyonizasyon (MALDI) tekniğinin yerini almıştır (Cmelik ve Chmelik 2010).

Bunların yanı sıra metilasyon analizi, MALDITOF-MS ve NMR teknikleri de yapısal analiz için kullanılabilir (Okada ve ark., 2010). OS, carbon-Celite kolon kromatografisi ve HPLC kullanılarak izole edilmektedir. Kantitatif olarak OS tayininde, UV-diod dizi dedektörlü kapiler elektroforez, vurgulu amperometrik dedektörlü yüksek-performans anyon değişim kromatografisi, refraktif indeks dedektörlü yüksek performans kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, kütle spektrometresi ve yapay nöral ağlar ile kombine edilmiş UV-spektrofotometresi kullanılmaktadır (Dias ve ark., 2009). Ksilooligosakkaritlerin Yüksek etkileşimli kromatografi - Evaporatif ışık saçılım dedektörü ((High Interaction Chromatography- Evaporative Light Scattering Detector (HILIC-ELSD)) ile daha hızlı, güvenli ve türevlendirme yapılmadan tanımlanmasının yapılabileceği bildirilmektedir (Pu ve ark., 2017). Huanhuan ve ark. (2015) Elektrosprey İyonizasyon-kütle spektrometresi ile kantitatif olarak oligosakkaritlerin yapısal analizini gerçekleştirmişlerdir.

1.3. Prebiyotik Oligosakkaritler

1.3.1. Fruktooligosakkaritler (FOS)

FOS, 3 ile 10 arası monosakkaridin (en sondaki früktoz ve glukoz) α -glikozidik (1-2) bağlar ile bağlanması sonucu meydana gelir (Oliveira ve ark., 2011). FOS'lerde bu değer <10 iken inülinde 2-10 arasındadır. İnülin (PD 3-60), oligofruktoz (PD 2-20) ve FOS arasındaki farklılık PD'den kaynaklanmaktadır (Spiegel ve ark., 1994; Carabin ve Flamm, 1999). FOS, β -fructofuranosidaz enzimi vasıtası ile inülinde elde edilebilir. Bu işlem transfruktosilasyon olarak adlandırılmaktadır (Aachary ve Prapulla, 2009; Oliveira ve ark., 2011). FOS'in kalori değeri 1.5 kcal/g'dır (Ishwarya ve Prabhaskar, 2013).

FOS, muz, sarımsak, soğan, domates, buğday, kuşkonmaz, enginar, pırasa, bal, çavdar, esmer şeker, arpa, marul, hindiba, yer elması, dulavratotu, pancar, elma, çiçek soğanı gibi bitkilerde yüksek miktarda bulunmaktadır (Oliveira ve ark., 2011; Rolim, 2015). Bunların yanı sıra şeker otu bitkisi (*Stevia rebaudiana* Bertoni) atıklarından da elde edildiği bildirilmektedir (Lopes ve ark., 2017)

Günlük FOS alım miktarı kuzey Amerika'da 2-4 g iken Avrupa'da bu oran 2-12 g arasındadır (Gibson ve ark., 1994). FOS yasal olarak gıda katkısı değil gıda bileşeni olarak ifade edilmektedir. FOS'in sindirimi laktöz intoleransı olan insanlarda gaz oluşumuna neden olmaktadır. Fakat bu semptom tüketim miktarı ile doğru orantılıdır (Haully ve Moscatto, 2002). Bağırsak mikroflorasının dengelenmesi için gerekli FOS miktarı günlük 4-10 g'dır (Manning ve Gibson, 2004; Costabile ve ark., 2010). Erkeklerde 44 g, kadınlarda ise 49 g FOS tüketimi ishali tetiklemektedir (Spiegel ve ark., 1994; Borges, 1997). Her ne kadar günlük yeterli dozda FOS alımı bağırsak florasındaki bifidobakterilerin büyüme ve gelişmesini iyileştirse de, başlangıçtaki konakçı bifidobakteri sayısı FOS etkinliği konusunda önem arz etmektedir (Kolida ve Gibson, 2007).

FOS'in, bağırsaklarda seçici olarak bifidobakteri türlerinin gelişimine katkıda bulunduğu birçok *in vivo* ve *in vitro* çalışmada ortaya konulmuştur. FOS, kolay bir biçimde proksimal bağırsakta konakçı flora tarafından parçalanarak çok miktarda kısa zincirli yağ asitlerine dönüşürler (Manning ve Gibson, 2004; Tuohy ve ark., 2005). Günlük yeterli miktarda FOS tüketimi vücuttaki kalsiyum (Roberfroid, 2002) ve magnezyum (Bornet ve ark., 2002) absorpsiyonunu artırmaktadır.

1.3.2. Galaktooligosakkaritler (GOS) veya Transgalaktooligosakkaritler (TOS)

Dünya genelinde en çok üretilen oligosakkaritlerden biri olan GOS, sığır ve anne sütünde doğal olarak bulunmanın yanı sıra yapay olarak da sentezlenir. (Cho ve Finocchiaro, 2009). GOS, galaktoz moleküllerinin laktoza bağlanması sonucu oluşur. 3 ile 6 adet sakkaritin 2-5 arası galaktoz ünitesi ile çoğunlukla β (1-4;1-6) bağları ile bağlanması sonucu meydana gelir (Sako ve ark., 1999). Bitkisel kaynaklardan (baklagiller, soya fasulyesi) ekstraksiyon yöntemi ile izole edilirler (Bouhnik ve ark., 1997). Transgalaktosilasyon reaksiyonu olarak tanımlanan bir biyokimyasal yolla oluşurlar (Gosling ve ark., 2010). Bu reaksiyonda hidrolize edici ve yoğunlaştırıcı enzim olarak β -galaktosidaz rol alır (Prensil ve ark., 1987). Ticari olarak üretilen GOS ile anne sütündeki GOS arasında yüksek miktarda galaktoz içermesi ve indirgeyici ucun laktoz olması gibi birçok benzerlik vardır (Cho ve Finocchiaro, 2009).

GOS, laktoz intoleransı olan insanlar için laktoz miktarını azaltmanın yanı sıra süt ürünlerinin tatlılığını da artırır (Gosling ve ark., 2010). Bütün prebiyotikler gibi GOS de sindirilmeden kalın bağırsağa ulaşır ve oradaki faydalı mikroorganizmaların seçimli olarak çoğalması ve gelişmesine yardımcı olur, patojenik

ve pütrifaktif organizmaların ise gelişmesine engel olur (Modler, 1994).

GOS'in laktozdan elde edilmesi, kaynağı, enzim konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve substrat konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenmektedir (Mahoney, 1998; Rustom ve ark., 1998). Ne kadar yüksek miktarda laktoz olursa, GOS üretimi de o denli fazla olur (Leiva ve Guzman, 1995; Roy ve ark., 2002).

Mikrobiyal floranın gelişimine katkı sağlamak için tavsiye edilen günlük tüketim miktarı 2-3 g'dır. Diyabet ve yüksek kolesterol rahatsızlığı olan insanlar için bu miktar 8-20 g'dır (Carabin ve Flamm, 1999). GOS'lerin toksik etkileri yoktur, olumsuz tek etkisi vücut ağırlığına oranla aşırı tüketimde (25-30 g/70 kg) ishal yapıcı olmasıdır (Sako ve ark., 1999).

GOS takviyelerinin farelerde fekal β -glukuronidaz aktivitesini azalttığı ve laktobasil sayısını artırdığı ortaya konmuştur (Andersson ve ark., 2001). GOS ve polidekstroz karışımı prebiyotiklerin farelerde demir emilimini artırdığı ortaya konmuştur (Rolim, 2015). Yaşlılarda günlük 5 g GOS alımının bağırsak florası ve bağışıklık sistemi üzerine olumlu etkileri olduğu ortaya konmuştur (Vulevic ve ark., 2008).

GOS, laktozun enzimatik reaksiyonu ile *Lactobacillus reuteri*, *Aspergillus oryzae*, *Kluveromyces lactis* tarafından üretilir. Bu tepkime sürekli ya da kesikli sisemlerde ultrafiltrasyon seramik membranı ile membran reaktörlerinde gerçekleşir (Pocedicova ve ark., 2010).

GOS'in insan bağırsağındaki genotoksik enzimler üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; β -glukosidaz, β -glukuronidaz ve arilsülfat üzerine güçlü bir inhibe edici etki gösterdiği ortaya konmuştur (McBain and Macfarlane, 2001).

GOS, *in vitro* çalışmalarda laktobasil ve bifidobakterilerin gelişmelerine yardımcı olurken, *Clostridium histolyticum* ve *C. difficile* 'nin gelişimini engellemektedir (Palframan ve ark., 2002; Hopkins ve Macfarlane, 2003; Tuohy ve ark., 2005; Vulevic ve ark., 2008).

GOS'in gıda olarak ve bebek beslenmesi başta olmak üzere, çeşitli ürünlerde güvenli bir biçimde yıllardır kullanılmaktadır. GOS içeren ürünlerin ilk olarak üretimi 1980'lerin sonunda Japonya da başlamıştır. Avrupa da ise GOS içeren ilk ürün 1997 'de Hollanda da fermente süt ürünü olarak kayda geçmiştir. Gün geçtikçe de bu bileşenin yüksek çözünübilme kapasitesi ve stabil yapısı (pastörizasyon, sterilizasyon ve asidik ortamlarda) nedeniyle gıdalarda kullanılma potansiyeli artmaktadır. GOS çoğunlukla yoğurt ve nektarlar gibi asidik özellik gösteren gıdalarda yüksek stabilitesi için tercih edilmektedir. Günümüzde GOS, süt ürünlerinden fırıncılık ürünlerine kahvaltılık gevreklerden nektarlara ve atıştırmalık krakerlere kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır (Cho ve Finocchiaro, 2009).

1.3.3. Ksilooligosakkaritler (KSO)

Ksilooligosakkaritler, ksilanın enzimatik hidrolizi ile elde edilmektedir (Moure ve ark., 2006). Ksilooligosakkaritler, ksilobiyoz, ksilotrioz ve ksilio-tetraoz, ksiloz moleküllerinden meydana gelmektedir (Macfarlane ve Cummings, 1999). KOS, hücre içi ve insan çalışmalarında bifidobakteriler tarafından parçalanır ve bifidojenik etki gösterirler (Tuohy ve ark., 2005). KSO, bambu dalları, meyve, sebze, süt, bal ve buğday kepeğinde bol miktarda bulunur (Vazquez ve ark., 2000).

In vitro çalışmalar göstermiştir ki *Bifidobacterium* spp. ve *B. adolescentis* KSO'un aktif tüketicileridir ve KSO bağırsakta *Bifidobacterium bifidum*'un çoğalmasına yardımcı olurken *Staphylococcus*, *Escherichia coli* ve *Clostridium* türleri bu bileşiği tüketememektir (Fujikawa ve ark., 1991; Suwa ve ark., 1999).

L. fermentum dahil laktobasillerin bir çoğu KSO kullanılmaktadır. Bakterisidler de KSO 'i kullanılmaktadır. Fakat bu miktar glukoz ile kıyaslandığında çok küçük bir miktara karşılık gelmektedir (Fujikawa ve ark., 1991). Bifidobakteri türlerine katkı sağlama konusunda karbon kaynakları kıyaslandığı vakit, bu bakteri türleri KSO, rafinoz ve FOS 'i heksozlara tercih etmektedir (Jaskari ve ark., 1998).

Yaşlılarda bağırsak florası, gastrointestinal fonksiyonlar ve besinsel parametreler üzerine KSO'in etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, günlük 4 g KSO tüketiminin yaşlı sağlığına yararlı olduğu ve herhangi bir olumsuz etki göstermediği ortaya konmuştur (Chung ve ark., 2007). Ayrıca yapılan bir diğer çalışmada KSO, ksilan ve ticari KSO ile hazırlanan bir fermente ürünün insan bağırsak simülöründe hareketleri incelenmiştir. Kıyaslama için de fermente FOS kullanılmış ve çalışma sonucunda bifidobakteri türlerinin KSO bileşiklerini FOS bileşiklerine tercih ettikleri gözlemlenmiştir (Makelainen ve ark., 2009).

1.3.4. İzomaltooligosakkaritler (IMO)

İzomaltooligosakkaritler, nişastadan enzimatik reaksiyonla üretilebilen α -(1 \rightarrow 6) glikozidik bağla birbirine bağlanmış ve Bifidobakteri türleri üzerine prebiyotik etki gösteren glukoz izomerleridir (Kolida ve ark., 2007; Cho ve ark., 2014). IMO'ler pirinç, mısır, soya, miso ve sake gibi doğal kaynaklardan elde edilebilir fakat bu kaynaklardan ekstraksiyonu ekonomik değildir. Kimyasal senteze nazaran daha çok tercih edilen enzimatik reaksiyon, substrat olarak nişastanın; glikosiltransferaz ve glikosidaz enzimi kullanarak parçalanması ile gerçekleştirilmektedir. Klasik olarak, IMO 'ler α amilaz, β amilaz ve pullulanaz yardımı ile nişastanın hidrolizi ile elde edilir (Ojha ve ark., 2015). İzomaltoz, izomaltotrioz ve panoz insan bağırsağındaki mikrobiyal flora üzerine seçici olarak olumlu etki göstermektedir. Fermente olduktan sonra ortamda laktik asit ve asetat konsantrasyonunu artırmaktadır (Tuohy ve ark., 2005). IMO farklı metotlar ile maltoz, nişasta gibi karbonhidratlardan ekstraksiyon, asit ya da enzim ile hidroliz gibi farklı metotlar ile üretilebilir. IMO 2-6 PD 'ne sahiptir. IMO'nun asit çözeltilerine karşı dayanıklı olması bu bileşiği diğer oligosakkaritlerden ayırır (Özyurt ve Ötleş, 2014).

1.3.5. Soyaoligosakkaritleri (SOS)

SOS, soya fasulyesinden elde edilen, FAO tarafından GRAS olarak nitelendirilen potansiyel prebiyotik materyallerdir (Zhang ve ark., 2015). SOS, çoğunlukla rafinoz, stakiyoz ve sukrozdan oluşur (Fei ve ark., 2014). Her biri bağırsağa sindirilmeden ulaşarak bifidojenik etki gösterirler. SOS tüketiminden sonra insanlarda fekal bifidobakteri ve laktobasil türlerini artırdığı *in vitro* çalışmaları ile ortaya konmuştur. Bunlara ilave olarak *Bacteroides* ve *Clostridium* türlerini inhibe ettiği ve potansiyel toksik mikrobiyal metabolitleri de azalttığı bildirilmiştir (Tuohy ve ark., 2005).

1.3.6. Laktosukroz

Laktosukroz, (laktosilfruktosit, O- β -D-Galaktopiranosil - (1 \rightarrow 4)-O- α -D-glikopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -fruktofuranosid) düşük kalorili gıda eldesi gibi bir çok fonksiyonel özellikleri olan bir tatlandırıcıdır (Kawase ve ark., 2001). Laktosukrozun endüstriyel üretim prosesi *Arthrobacter* sp. 'den β -fruktofuranosidaz yardımı

ile sukroz ve laktozdan enzimatik olarak sentezlenmesi şeklindedir (Pilgrim ve ark., 2006).

Sukroz + Laktoz \rightleftharpoons Laktosukroz + Glukoz

Laktosukroz, hammadde olarak laktoz ve sukrozun kullanılması ile elde edilir (Kawase ve ark., 2001). Laktosukroz, laktuloz ya da GOS gibi laktoz bazlı prebiyotikler ile kıyaslandığında daha yüksek laksatif etki göstermektedir. Laktosukroz tüketen insanların fekal mikrobiyotalarında bifidobakteri türlerinin iyi derecede arttığı görülmüştür (Silverio ve ark., 2015).

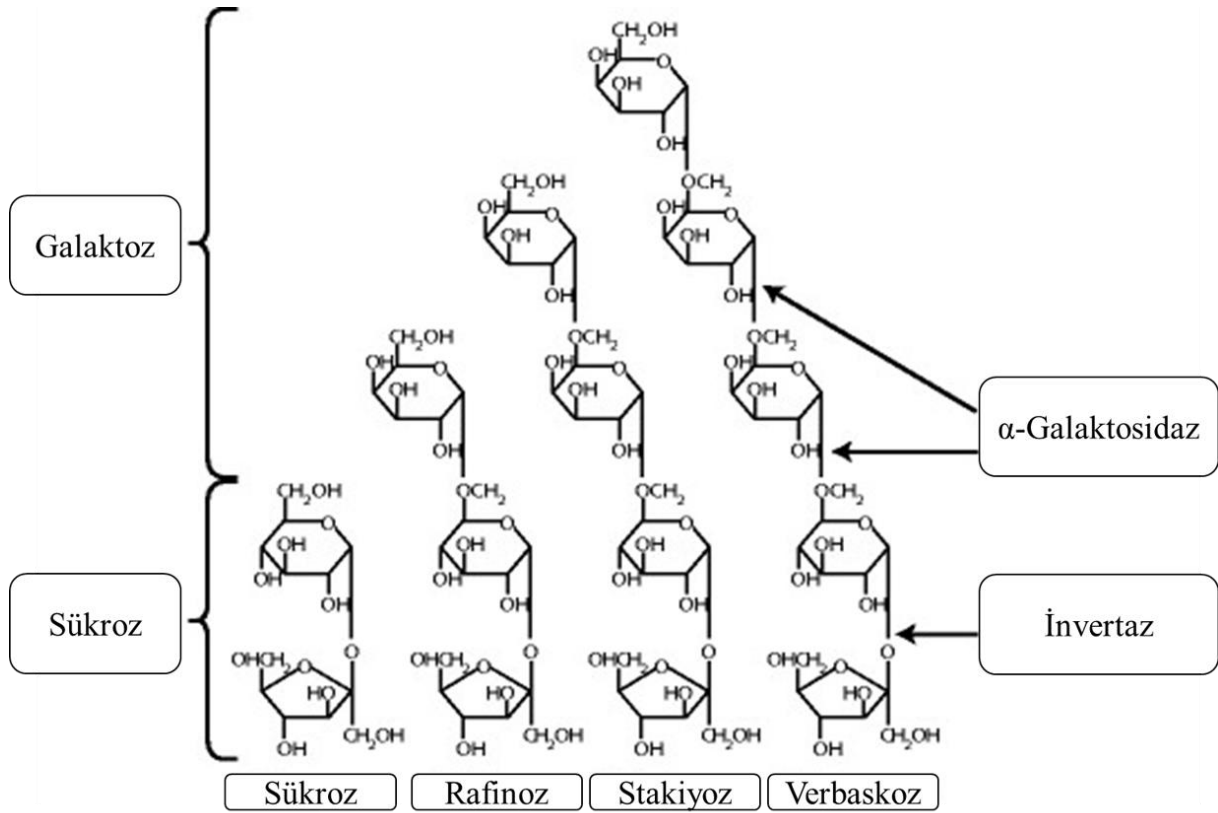
1.3.7. Laktulozdan Türetilmiş Oligosakkaritler

Bunlardan biri, D-fruktoz ve β -D-galaktozun β -1,3-glikozidik bağ ile bağlanması sonucu elde edilen 3-O- β -D-galaktopiranozil-D-fruktoz; diğeri ise yine D-fruktoz ve β -D-galaktozun β -1,3-glikozidik bağlanması ile elde edilen 1-O- β -D-

galaktopiranozil-D-fruktozdur. Bu tepkimeler enzimatik transgalaktosilasyon ile gerçekleştirilmektedir. Elde edilen oligosakkaritlerin prebiyotik aktivitesinin laktulozdan daha iyi olduğu ifade edilmektedir (Zhu ve ark., 2016).

1.3.8. Rafinoz Oligosakkaritleri (ROS)

Rafinoz oligosakkaritleri (rafinoz, stakiyoz, verbaskoz) (Şekil 2), çözünür, yapısal ve indirgeyici olmayan, tohum desikasyon toleransı, tohum çimlenmesi ve stres toleransı gibi bitkilerin fizyolojik proseslerinde ihtiyaç duyulan bileşiklerdir (Gangola ve ark., 2016). İyi bifidus faktörleri olarak adlandırılırlar ve antikanserojen, antioksidan ve don önleyici ajanlar olarak bilinirler. Rafinoz doğadan elde edilmesi kolay bir bileşiktir, fakat stakiyoz ve verbaskozun istenilen saflıkta eldesi kimyasal yollarla yapılmaktadır (Zhao ve ark., 2013).



Şekil 2. Rafinoz Oligosakkaritleri (Bewley ve ark., 1994)

ROS'i, doğrudan bitkilerden su, sıvı metanol ya da etanol çözümleri ile ekstrakte edilebilir. ROS, baklagiller, mercimek, bezelye, fasulye, nohut, ebegümeçi ve hardal tohumları gibi bitkilerde bulunmaktadır (Johansen ve ark., 1996).

1.3.9. Gentiooligosakkaritler (GIOS)

GIOS, genellikle serbest halde bulunan moleküller değildir. Birkaç glukoz tortusunun β (1-6) glikozidik bağlarla bağlanması sonucu meydana gelir. Asidik ya da enzimatik olarak nişastanın

hidrolizi ile ya da β -glikosidaz enzimi ile katalizlenen glukoz şurubunun transglikosilasyonu ile üretilebilir (Crittenden ve Playne, 1996).

PD 2-3'tür. GIOS'ler liken polisakaridi pustulanın kısmi hidrolizi ile elde edilir. Fakat bu işlem ile elde edilen GIOS'in PD 3'ten küçük olduğu için çok istenilen bir ürün değildir. Glikosilasyon ile kimyasal olarak da sentezlenmektedir. GIOS sentezi için glikosiltransferaz yerine daha ucuz olan glikosidaz kullanılmaktadır. Glikosidaz enzimi genellikle glikozidik bağları hidrolize etmektedir (Fujimoto ve ark., 2009).

1.3.10. Pektik Oligosakkaritler (POS)

POS, önemli bir prebiyotik oligosakkarittir (Manderson ve ark., 2005). POS, diğer oligosakkaritler gibi rekabetçi antimikrobiyal ajan olarak faaliyet göstermektedir (Li ve ark., 2013). POS, pektince zengin tarımsal atıkların; kısmi enzimatik hidrolizi, asit hidrolizi ya da hidrotermal prosesi kullanılarak depolimerize edilmesi ile elde edilmektedir (Gómez ve ark., 2014). Bununla birlikte POS'ların prebiyotik ve antimikrobiyal aktivitesi henüz yeterince aydınlatılabilmemiş değildir (Li ve ark., 2016). Kapoor ve Dharmesh (2017), ham domatesten elde ettikleri pektik oligosakkaritlerin antikanserojen etki gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bu etkinin ise pektik oligosakkaritlerin yapısında çokca bulunan galaktoz ve ramnozdan ileri geldiğini bildirmişlerdir.

1.3.11. Arabinoksilooligosakkaritler (AKSO)

Arabinoksilooligosakkaritler (AKSO), tahılların hücre duvarlarındaki temel hemiselüloz polisakkarit olan arabinoksilanın yan ürünüdür. Ana zincirinde β -1,4-ksilopiranosil üniteleri, yan zincirlerinde ise 2. veya 3. O'ne bağlı arabinosefuranosil ünitelerinden meydana gelir. AKSO, yapısındaki arabinoz ksiloz oranına göre değişik PD değerlerine sahiptir.

Enzimatik ya da kimyasal ekstraksiyon ile arabinoksilandan elde edilebilir. Ekstraksiyonu sonrası ayarlı etanol ile çöktürme ve sonrasında ultrafiltrasyon ile saflığı artırılır (Cloetens ve ark., 2008). Buğday kepeği zengin bir AKSO kaynağıdır (Grootaert ve ark., 2007; Eeckhaut ve ark., 2008).

Hayvanlar üzerinde yapılan *in vitro* çalışmalar göstermiştir ki, AKSO, bifidojenik etki göstermektedir. Bağırsak mikroflorasındaki mikroorganizmalara seçimli olarak katkıda bulunmaktadır. İnsan çalışmaları ile ilgili yeterli çalışma mevcut değildir (Cloetens ve ark., 2008).

1.3.12. Mannooligosakkaritler (MOS)

Patojen mikroorganizmaların engellenmesi ve canlılığın immün sisteminin düzenlenmesi için yem katkısı olarak kullanılan Manno oligosakkaritler (MOS), düz zincirli mannoz şekerleridir. Hayvan yemi katkısı olarak kullanılan MOS, *Saccharomyces cerevisiae* gibi mayaların hücre duvarından elde edilir. Mayalardan eldesinin yanı sıra Hindistan cevizi atıkları da zengin bir MOS kaynağıdır. Mayalardan elde edilen MOS α -1,6 glikozidik bağ içerirken, Hindistan cevizinden elde edilenlerde β -1,4 bağlanmalar görülmektedir (Rungrassamee ve ark., 2014).

Enzimatik MOS eldesinde genellikle, mannanlar ve çoğunlukla mannoz içeren heteropolisakkaritler arasındaki (1,4)- β -d-mannosidik bağları hidrolize eden β -1,4 mannanaz enzimi kullanılmaktadır (Blibech ve ark., 2011).

Önceki yapılan çalışmalar MOS'lerin özellikle bifidobakteri ve laktobasil türleri gibi faydalı bakterilerin aktivitesini artırıcı özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca MOS intestinal yağ alımını inhibe ederek yağlanmayı önlemektedir. Çalışmalar, yetişkin bir insanın günlük minimum 3 g MOS alımının yağ oluşumunu azaltarak yağlanmayı önleyeceğini ortaya koymuştur (Jian ve ark., 2013).

1.3.13. Neoagaro-oligosakkaritler (NAOS)

Neoagaro-oligosakkaritler (NAOS), agarozun enzimatik hidrolizi ile elde edilirler, gastrointestinal bölgedeki enzimlere karşı oldukça dirençlidirler ve laktobasiller ve bifidobakterilerin gelişmesini kayda değer bir şekilde desteklerler (Hu ve ark., 2006).

Agaroz, bazı kırmızı alglerin hücre duvarlarında bulunan ve 3-O bağlı β -D-galaktopiranoz ve 4-O bağlı 3,6-anhidro- α -L-galaktopiranoz artıklarının bir araya gelerek düz zincir halinde dizilmesi ile oluşan denizcil bir polisakkarittir (Hu ve ark., 2006).

α -Agaraz agarozun α -(1 \rightarrow 3) bağlarını hidrolize ederek agaro-oligosakkaritleri oluştururken, β -agaraz agarozun β -(1 \rightarrow 4) bağlarını hidrolize ederek NAOS 'i oluştururlar. NAOS, konakçı faydalı mikroorganizmaların gelişmesini tetiklemesinin yanı sıra nişastanın degradasyonunu yavaşlatır. Ayrıca ilave edildiği gıdanın kalorisini düşürür. Yakın zamanda NAOS 'in hem *in vivo* hem de *in vitro* olarak prebiyotik etki gösterdiği ortaya konmuştur (Li ve ark., 2007).

1.3.14. Kitosan-Oligosakkaritleri (KOS)

Kitosan N-asetilglikozaminhidrolaz ya da kitosanaz kitosanın β -1,4 glikozidik bağlarının hidrolizini katalizleyen enzimlerdir. Bu enzimler Gram (+) ve Gram (-) bakteriler dahil olmak üzere maya ve funguslar gibi çok çeşitli mikroorganizmalarda bulunmaktadır. Kitosanaz enziminin en önemli faaliyeti kitosandan kitosan-oligosakkaritlerinin eldesidir. Kitosan, homojen ya da heterojen deasetilasyon yöntemi ile kitinden çeşitli derecelerde polimerizasyona ve molekül büyüklüğüne sahip polisakkarit polimerleri olarak elde edilebilir (Pechsrichuang ve ark., 2013).

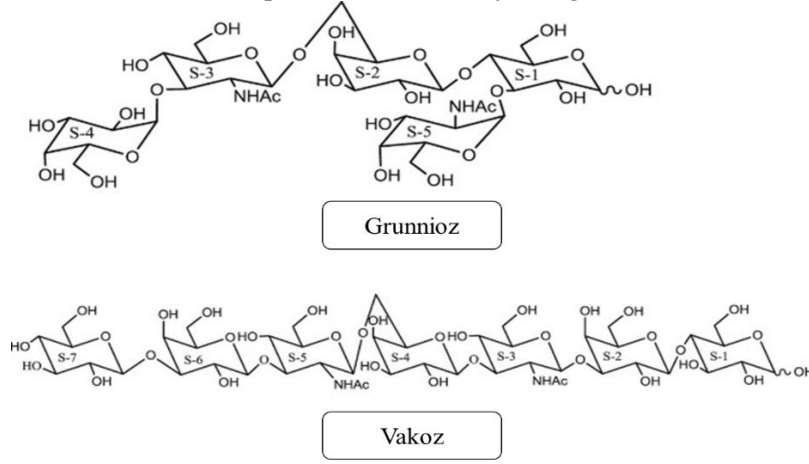
Kitosan ya da kito oligosakkaritlerin PD 2 ile 10 arasında değişmektedir. Kitin asetilglikozaminlerin β -(1 \rightarrow 4) bağlanması sonucu meydana gelir. Endüstriyel olarak bu bileşiğin eldesi kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarından yapılmaktadır. Kitinin deasetilleşmiş formu olan kitosanın çözünürlüğü daha fazladır ve enzimatik olarak KOS'e dönüşmektedir. Kitosan ve KOS üretimi çok maliyetli değildir. Bütün prebiyotik oligosakkaritler gibi KOS de bifidojenik etki göstermenin yanı sıra *E. coli* gibi enteropatojenik bakterilerin çoğalma ve gelişmesini de engellemektedir (Black ve ark., 2014).

1.3.15. Fosforil Oligosakkaritler

Fosforil oligosakkaritler (FO), ilk defa Kamasaka ve ark. (1995) tarafından patates nişastasından ekstrakte edilerek izole edilmiştir. Diğer oligosakaritlerin faydalarına ek olarak, FO'lar alkalın koşullarda çözünür kalsiyum kompleksleri oluşturarak kalsiyumun emilimini artırarak biyoyararlanımı artırır. Ayrıca çok yüksek konsantrasyonlarda bile acı tat oluşturma durumları söz konusu değildir (Liu ve ark., 2017).

1.3.16. Grunnioz ve Vakoz

Yak sütü, geleneksel tibet tıbbında çok önemli bir yere sahip; protein, laktoz, yağ, vitamin ve minerallerce zengin bir besindir. Yaktan elde edilen biyoaktif bileşenlerin, antihipertansif ve immünomodülatör özelliklere sahip olduğu ifade edilmektedir (Jiang ve ark., 2007; Kumar ve ark., 2013). Yak sütünden izole edilen bu bileşiklerin isimlendirmesi ve kimyasal yapısının (Şekil 3) belirlenmesi Singh ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Grunnioz ve vakozun kimyasal yapısı (Singh ve ark., 2016)

2. Sonuç

Prebiyotikler, sindirim enzimleri tarafından sindirilmeden kalın bağırsağa ulaşarak, oradaki konakçı mikroorganizmaların seçimli olarak çoğalma ve gelişmesine katkı sağlamaktadır. Oligosakkaritler, prebiyotiklerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Prebiyotik özelliklerinin yanı sıra oligosakkaritler gıdalara birçok açıdan katkı sağlamaktadır. Sindirilemedikleri için enerji değerleri yok denecek kadar azdır. Bütün prebiyotikler gibi oligosakkaritler de insan sağlığı için vazgeçilmez bileşenlerdendir. Son 20 yılda yapılan klinik ve diyetetik çalışmalarda büyük bir çoğunluğunu oligosakkaritlerin oluşturduğu prebiyotiklerin insan sağlığına doğrudan ve dolaylı olarak katkı sağladığı ortaya konmuştur. Bu hususta hızlı bir şekilde gelişen fonksiyonel gıda sektörü için bu oligosakkaritlerin tanımlanması ve elde edilme metodlarının geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışma ile bu yönde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalara değinilmiş ve gelecek için neler yapılabileceği konusunda fikir oluşturmaya katkı sağlanmıştır.

Kaynaklar

Aachary, A. A., & Prapulla, S. G. (2009). Value addition to spent osmotic sugar solution (SOS) by enzymatic conversion to fructooligosaccharides (FOS), a low calorie prebiotic. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10(2), 284-288. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2008.11.013>.

Al-Sheraji, S. H., Ismail, A., Manap, M. Y., Mustafa, S., Yusof, R. M., & Hassan, F. A. (2013). Prebiotics as functional foods: A review. *Journal of Functional Foods*, 5(4), 1542-1553.

Andersson, H., Asp, N. G., Bruce, Å., Roos, S., Wadström, T., & Wold, A. E. (2001). Health effects of probiotics and prebiotics a literature review on human studies. *Food & Nutrition Research*, 45, 58-75.

Balthazar, C. F., Silva, H. L. A., Vieira, A. H., Neto, R. P. C., Cappato, L. P., Coimbra, P. T., Moraes, J., Andrade, M. M., Calado, V. M. A., Granato, D., Freitas, M. Q., Tavares, M. I. B., Raices, R. S. L., Silva, M. C., & Cruz, A. G. (2017). Assessing the effects of different prebiotic dietary oligosaccharides in sheep milk ice cream. *Food Research International*, 91, 38-46.

Bewley, J. D., & Black, M. (1994). Seeds. In *Seeds* (pp. 1-33). Springer Us.

Bindels, L. B., Delzenne, N. M., Cani, P. D., & Walter, J. (2015). Towards a more comprehensive concept for prebiotics. *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology*, 12(5), 303-310.

Black, B. A., Yan, Y., Galle, S., Hu, Y., Curtis, J. M., & Gänzle, M. G. (2014). Characterization of novel galactosylated chitin-oligosaccharides and chitosan-oligosaccharides. *International Dairy Journal*, 39(2), 330-335.

Blibech, M., Chaari, F., Bhiri, F., Dammak, I., Ghorbel, R. E., & Chaabouni, S. E. (2011). Production of manno-oligosaccharides from locust bean gum using immobilized *Penicillium occitanis* mannanase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 73(1), 111-115.

Borges, V. C. (1997). Oligosaccharides x Fibras Alimentares. *Revista Brasileira de Nutricao Clinica*, 12(2), 161-164.

Bornet, F. R. J., Brouns, F., Tashiro, Y., & Duveiller, V. (2002). Nutritional aspect of short-chain fructooligosaccharides: Natural occurrence, chemistry, physiology and health implications. *Digestive and Liver Disease*, 34, S111-S120.

Bouhnik, Y., Flourie, B., D'Agay-Abensour, L., Pochart, P., Gramet, G., Durand, M., & Rambaud, J.C. (1997). Administration of transgalacto-oligosaccharides increases faecal bifidobacteria and modifies colonic fermentation metabolism in healthy humans. *Journal of Nutrition*, 127, 444-448.

Brannon, C. (2003). Prebiotics: feeding friendly bacteria. *Today's Dietitian*, 14, 123-128.

Carabin, I. G., & Flamm, W. G. (1999). Evaluation of safety of inulin and oligofructose as dietary fiber. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30(3), 268-282.

Carvalho, E. A., dos Santos Góes, L. M., Uetanabaro, A. P. T., da Silva, E. G. P., Rodrigues, L. B., Pirovani, C. P., & da Costa, A. M. (2017). Thermoresistant xylanases from *Trichoderma stromaticum*: Application in bread making and manufacturing xylo-oligosaccharides. *Food Chemistry*, 221, 1499-1506.

Cho, S. K., Eom, H. J., Moon, J. S., Lim, S. B., Kim, Y. K., Lee, K. W., & Han, N. S. (2014). An improved process of isomaltooligosaccharide production in kimchi involving the addition of a *Leuconostoc* starter and sugars. *International journal of food microbiology*, 170, 61-64.

Cho, S. S., & Finocchiaro, T. (Eds.). (2009). *Handbook of prebiotics and probiotics ingredients: health benefits and food applications*. CRC Press.

Chung, Y. C., Hsu, C. K., Ko, C. Y., & Chan, Y. C. (2007). Dietary intake of xylooligosaccharides improves the intestinal

- microbiota, fecal moisture, and pH value in the elderly. *Nutrition Research*, 27(12), 756-761.
- Cloetens, L., Swennen, K., De Preter, V., Broekaert, W. F., Courtin, C. M., Delcour, J. A., Rutgeerts, P., & Verbeke, K. (2008). Effect of arabinoxylo-oligosaccharides on proximal gastrointestinal motility and digestion in healthy volunteers. *e-SPEN, the European e-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism*, 3(5), e220-e225.
- Cmelik, R., & Chmelik, J. (2010). Structural analysis and differentiation of reducing and nonreducing neutral model starch oligosaccharides by negative-ion electrospray ionization ion-trap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 291(1), 33-40.
- Costabile, A., Kolida, S., Klinder, A., Gietl, E., Bäuerlein, M., Frohberg, C., Landschutze, V., & Gibson, G. R. (2010). A double-blind, placebo-controlled, cross-over study to establish the bifidogenic effect of a very-long-chain inulin extracted from globe artichoke (*Cynara scolymus*) in healthy human subjects. *British journal of nutrition*, 104(07), 1007-1017.
- Crittenden, R. G., & Playne, M. J. (1996). Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. *Trends in Food Science and Technology*, 7, 353-361.
- Cummings, J. H., Macfarlane, G. T., & Englyst, H. N. (2001). Prebiotic digestion and fermentation. *American Journal of Clinical Nutrition*, 73, 415S-420S.
- Dias, L. G., Veloso, A.C.A., Correia, D. M., Rocha, O., Torres, D., Rocha, I., Rodrigues, L.R., & Peres, A. M. (2009). UV spectrophotometry method for the monitoring of galacto-oligosaccharides production. *Food Chemistry*, 113(1), 246-252.
- Eeckhaut, V., Van Immerseel, F., Dewulf, J., Pasmans, F., Haesebrouck, F., Ducatelle, R., Courtin, C. M., Delcour, J. A., & Broekaert, W. F. (2008). Arabinoxylooligosaccharides from wheat bran inhibit *Salmonella* colonization in broiler chickens. *Poultry Science*, 87, 2329-2334.
- Fei, B. B., Ling, L., Hua, C., & Ren, S. Y. (2014). Effects of soybean oligosaccharides on antioxidant enzyme activities and insulin resistance in pregnant women with gestational diabetes mellitus. *Food chemistry*, 158, 429-432.
- Freitas, D. D. G. C., & Jackix, M. D. N. H. (2004). Caracterização físico-química e aceitação sensorial de bebida funcional adicionada de frutoligossacarídeo e fibra solúvel. *Bol. Centro Pesqui. Process. Aliment*, 22(2), 355-374.
- Fujikawa, S., Okazaki, M., & Matsumoto, N. (1991). Effect of xylooligosaccharide on growth of intestinal bacteria and putrefaction products. *Nippon Eiyu Shokuryo Gakkaishi* 44 (1), 37-40.
- Fujimoto, Y., Hattori, T., Uno, S., Murata, T., & Usui, T. (2009). Enzymatic synthesis of gentiooligosaccharides by transglycosylation with β -glycosidases from *Penicillium multicolor*. *Carbohydrate research*, 344(8), 972-978.
- Gangola, M. P., Jaiswal, S., Kannan, U., Gaur, P. M., Bâga, M., & Chibbar, R. N. (2016). Galactinol synthase enzyme activity influences raffinose family oligosaccharides (RFO) accumulation in developing chickpea (*Cicer arietinum* L.) seeds. *Phytochemistry*, 125, 88-98.
- Gibson, G. R. (2004). Fibre and effects on probiotics (the prebiotic concept). *Clinical Nutrition Supplements*, 1(2), 25-31.
- Gibson, G. R., Willis, C. L., & Loo, J. V. (1994). Non-digestible oligosaccharides and bifidobacteria-implications for health. *International Sugar Journal (United Kingdom)*.
- Gómez, B., Gullón, B., Remoroza, C., Schols, H. A., Parajó, J. C., & Alonso, J. L. (2014). Purification, characterization, and prebiotic properties of pectic oligosaccharides from orange peel wastes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(40), 9769-9782.
- Gosling, A., Stevens, G.W., Barber, A.R., Kentish, S.E., Gras, S.L., (2010). Recent advances refining galactooligosaccharide production from lactose. *Food Chemistry* 121: 307-318.
- Grootaert, C., Delcour, J. A., Courtin, C. M., Broekaert, W. F., Verstraete, W., & Van deWiele, T. (2007). Microbial metabolism and prebiotic potency of arabinoxylan oligosaccharides in the human intestine. *Trends in Food Science and Technology*, 18, 64-71.
- Gulewicz, P., Ciesiołka, D., Frias, J., Vidal-Valverde, C., Frejnagel, S., Trojanowska, K., & Gulewicz, K. (2003). Simple method of isolation and purification of α -galactosides from legumes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3120-3123.
- Haully, M. C. O., & Moscatto, J. A. (2002). Inulin and oligofructosis: a review about functional properties, prebiotic effects and importance for food industry. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 23(1), 105-118.
- Hopkins, M. J., & Macfarlane, G. T. (2003). Nondigestible oligosaccharides enhance bacterial colonization resistance against *Clostridium difficile* in vitro. *Applied and environmental microbiology*, 69(4), 1920-1927.
- Hu, B., Gong, Q., Wang, Y., Ma, Y., Li, J., & Yu, W. (2006). Prebiotic effects of neoagaro-oligosaccharides prepared by enzymatic hydrolysis of agarose. *Anaerobe*, 12(5), 260-266.
- Huanhuan, C., Xia, Z., Xiaohong, L., & Guangli, Y. (2015). Application of Electrospray Tandem Mass Spectrometry in Sequence Analysis of Oligosaccharides. *Chemical Journal Of Chinese Universities-Chinese*, 36(1), 1-8.
- Ishwarya, S. P., & Prabhasankar, P. (2013). Fructooligosaccharide-Retention during baking and its influence on biscuit quality. *Food Bioscience*, 4, 68-80.
- Jaskari, J., Kontula, P., Siitonen, A., Jousimies-Somer, H., Mattila-Sandholm, T., & Poutanen, K. (1998). Oat β -glucan and xylan hydrolysates as selective substrates for *Bifidobacterium* and *Lactobacillus* strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49(2), 175-181.
- Jian, H. L., Zhu, L. W., Zhang, W. M., Sun, D. F., & Jiang, J. X. (2013). Enzymatic production and characterization of manno-oligosaccharides from *Gleditsia sinensis* galactomannan gum. *International journal of biological macromolecules*, 55, 282-288.
- Jiang, J., Chen, S., Ren, F., Luo, Z., & Zeng, S. S. (2007). Yak milk casein as a functional ingredient: preparation and identification of angiotensin-I-converting enzyme inhibitory peptides. *Journal of Dairy Research*, 74(01), 18-25.
- Johansen, H. N., Glitso, V., & Knudsen, K. E. B. (1996). Influence of extraction solvent and temperature on the quantitative determination of oligosaccharides from plant materials by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1470-1474.
- Kamasaka, H., Uchida, M., Kusaka, K., Yoshikawa, K., Yamamoto, K., Okada, S., & Ichikawa, T. (1995). Inhibitory effect of phosphorylated oligosaccharides prepared from potato starch on the formation of calcium phosphate. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 59(8), 1412-1416.
- Kapoor, S., & Dharmesh, S. M. (2017). Pectic oligosaccharide from tomato exhibiting anticancer potential on a gastric cancer cell line: Structure-function relationship. *Carbohydrate Polymers*, 160, 52-61.

- Kawase, M., Pilgrim, A., Araki, T., & Hashimoto, K. (2001). Lactosucrose production using a simulated moving bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 56, 453–458.
- Kolida, S., & Gibson, G. R. (2007). Prebiotic capacity of inulin-type fructans. *The Journal of nutrition*, 137(11), 2503S-2506S.
- Kolida, S., Meyer, D., & Gibson, G. R. (2007). A double-blind placebo-controlled study to establish the bifidogenic dose of inulin in healthy humans. *European journal of clinical nutrition*, 61(10), 1189-1195.
- Kumar, S., Teotia, U. V. S., & Aswal, A. P. S. (2013). Antihypertensive property of yak milk caseinates hydrolyzed with different proteases. *Int. J. Livest. Res*, 3(2), 130-134.
- Kunová, G., Rada, V., Lisova, I., Ročková, S., & Vlková, E. (2011). In vitro fermentability of prebiotic oligosaccharides by lactobacilli. *Czech J Food Sci*, 29(1), S49-S54.
- Leiva, M. H. L., & Guzman, M. (1995). Formation of oligosaccharides during enzymic hydrolysis of milk whey permeates. *Process Biochemistry*, 30(8), 757-762.
- Li, J., Han, F., Lu, X., Fu, X., Ma, C., Chu, Y., & Yu, W. (2007). A simple method of preparing diverse neoagaro-oligosaccharides with β -agarase. *Carbohydrate research*, 342(8), 1030-1033.
- Li, P. J., Xia, J. L., Nie, Z. Y., & Shan, Y. (2016). Pectic oligosaccharides hydrolyzed from orange peel by fungal multi-enzyme complexes and their prebiotic and antibacterial potentials. *LWT-Food Science and Technology*, 69, 203-210.
- Li, S., Li, T., Zhu, R., Wang, N., Song, Y., Wang, S., & Guo, M. (2013). Antibacterial action of haw pectic oligosaccharides. *International Journal of Food Properties*, 16(3), 706-712.
- Liu, J., Li, H., Wu, J., Xie, F., Zhang, J., & Wang, Z. (2017). Determination of phosphoryl-oligosaccharides obtained from *Canna edulis* Ker starch. *Starch-Stärke*, 69(1-2).
- Lopes, S. M. S., Krausová, G., Carneiro, J. W. P., Gonçalves, J. E., Gonçalves, R. A. C., & de Oliveira, A. J. B. (2017). A new natural source for obtainment of inulin and fructo-oligosaccharides from industrial waste of *Stevia rebaudiana* Bertoni. *Food Chemistry*. (225), 15 June 2017, Pages 154–161.
- Macfarlane, G. T., & Cummings, J. H. (1999). Probiotics and prebiotics: can regulating the activities of intestinal bacteria benefit health? *Western journal of medicine*, 171(3), 187.
- Mahoney, R. R. (1998). Galactosyl-oligosaccharide formation during lactose hydrolysis: a review. *Food chemistry*, 63(2), 147-154.
- Makelainen, H., Forssten, S., Saarinen, M., Stowell, J., Rautonen, N., & Ouweland, A. (2009). Xylo-oligosaccharides enhance the growth of bifidobacteria and *Bifidobacterium lactis* in a simulated colon model. *Beneficial Microbes*, 1(1), 81-91.
- Manderson, K., Pinart, M., Tuohy, K. M., Grace, W. E., Hotchkiss, A. T., Widmer, W., Yadav, M.P., Gibson, G.R., & Rastall, R. A. (2005). In vitro determination of prebiotic properties of oligosaccharides derived from an orange juice manufacturing by-product stream. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(12), 8383-8389.
- Manning, T. S., & Gibson, G. R. (2004). Prebiotics. *Best Practice & Research Clinical Gastroenterology*, 18(2), 287-298.
- Matussek, A., Czukor, B., & Merész, P. (2008). Comparison of sucrose and fructo-oligosaccharides as osmotic agents in apple. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(3), 365-373.
- McBain, A.J., MacFarlane, G.T. (2001). Modulation of genotoxic enzyme activities by non-digestible oligosaccharide metabolism in in-vitro human gut bacterial ecosystems. *Journal of Medicinal Microbiology*, 50, 833–42.
- Modler, H. W. (1994). Bifidogenic factors—sources, metabolism and applications. *International Dairy Journal*, 4(5), 383-407.
- Moure, A., Gullón, P., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2006). Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals. *Process Biochemistry*, 41(9), 1913-1923.
- Morris, C., & Morris, G. A. (2012). The effect of inulin and fructo-oligosaccharide supplementation on the textural, rheological and sensory properties of bread and their role in weight management: A review. *Food chemistry*, 133(2), 237-248.
- O'Donnell, K., & Kearsley, M. (Eds.). (2012). Sweeteners and sugar alternatives in food technology. John Wiley & Sons.
- Ojha, S., Mishra, S., & Chand, S. (2015). Production of isomalto-oligosaccharides by cell bound α -glucosidase of *Microbacterium* sp. *LWT-Food Science and Technology*, 60(1), 486-494.
- Okada, H., Fukushi, E., Yamamori, A., Kawazoe, N., Onodera, S., Kawabata, J., & Shiomi, N. (2010). Novel fructopyranose oligosaccharides isolated from fermented beverage of plant extract. *Carbohydrate research*, 345(3), 414-418.
- Oliveira, R.P.Z., Perego, P., Oliveira, M.N., Converti, A. (2011). Effect of inulin as prebiotic and synbiotic interactions between probiotics to improve fermented milk firmness. *Journal of Food Engineering* 107 (1) 36–40.
- Özyurt, V. H., & Ötleş, S. (2014). Prebiyotikler: Metabolizma İçin Önemli Bir Gıda Bileşeni. *Akademik Gıda* 12(1) 115-123.
- Palframan, R. J., Gibson, G. R., & Rastall, R. A. (2002). Effect of pH and dose on the growth of gut bacteria on prebiotic carbohydrates in vitro. *Anaerobe*, 8(5), 287-292.
- Passos, L. M. L., & Park, Y. K. (2003). Frutooligosaccharídeos: implicações na saúde humana e utilização em alimentos. *Ciência Rural*.
- Patel, S., Goyal, A. (2011). Functional oligosaccharides: production, properties and applications. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 27 (5) 1119-1128.
- Pechsrichuang, P., Yoohat, K., & Yamabhai, M. (2013). Production of recombinant *Bacillus subtilis* chitosanase, suitable for biosynthesis of chitosan-oligosaccharides. *Bioresource technology*, 127, 407-414.
- Phillips, G. O. (2013). Dietary fibre: A chemical category or a health ingredient?. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 1(1), 3-9.
- Pilgrim, A., Kawase, M., Matsuda, F., & Miura, K. (2006). Modeling of the simulated moving-bed reactor for the enzyme-catalyzed production of lactosucrose. *Chemical engineering science*, 61(2), 353-362.
- Pocedicova, K., Curda, L., Misun, D., Dryakova, A., & Diblikova, L. (2010). Preparation of galacto-oligosaccharides using membrane reactor. *Journal of Food Engineering*, 99(4), 479-484.
- Prenosil, J. E., Stuker, E., & Bourne, J. R. (1987). Formation of oligosaccharides during enzymatic lactose hydrolysis and their importance in a whey hydrolysis process: Part II: Experimental. *Biotechnology and bioengineering*, 30(9), 1026-1031.
- Pu, J., Zhao, X., Xiao, L., & Zhao, H. (2017). Development and validation of a HILIC-ELSD method for simultaneous analysis of non-substituted and acetylated xylo-oligosaccharides. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, (139), 232–237
- Qiang, X., YongLie, C., & QianBing, W. (2009). Health benefit application of functional oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 435-441.

- Quigley, E. M. (2010). Prebiotics and probiotics; modifying and mining the microbiota. *Pharmacological research*, 61(3), 213-218.
- Raman, R., Raguram, S., Venkataraman, G., Paulson, J. C., & Sasisekharan, R. (2005). Glycomics: an integrated systems approach to structure-function relationships of glycans. *Nature Methods*, 2(11), 817-824.
- Resconi, V. C., Keenan, D. F., Gough, S., Doran, L., Allen, P., Kerry, J. P., & Hamill, R. M. (2015). Response surface methodology analysis of rice starch and fructooligosaccharides as substitutes for phosphate and dextrose in whole muscle cooked hams. *LWT-Food Science and Technology*, 64(2), 946-958.
- Resconi, V. C., Keenan, D. F., Barahona, M., Guerrero, L., Kerry, J. P., & Hamill, R. M. (2016). Rice starch and fructooligosaccharides as substitutes for phosphate and dextrose in whole muscle cooked hams: Sensory analysis and consumer preferences. *LWT-Food Science and Technology*, 66, 284-292.
- Renuka, B., Kulkarni, S. G., Vijayanand, P., & Prapulla, S. G. (2009). Fructooligosaccharide fortification of selected fruit juice beverages: Effect on the quality characteristics. *LWT-Food Science and Technology*, 42(5), 1031-1033.
- Roberfroid, M. (2002). Functional food concept and its application to prebiotics. *Digestive and Liver Disease*, 34, S105-S110.
- Roberfroid, M. (2007). Prebiotics: the concept revisited. *The Journal of nutrition*, 137(3), 830S-837S.
- Roberfroid, M., & Slavin, J. (2000). Nondigestible oligosaccharides. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 40(6), 461-480.
- Rolim, P. M. (2015). Development of prebiotic food products and health benefits. *Food Science and Technology (Campinas)*, 35(1), 3-10.
- Romano, N., Tavera-Quiroz, M. J., Bertola, N., Mobili, P., Pinotti, A., & Gómez-Zavaglia, A. (2014). Edible methylcellulose-based films containing fructo-oligosaccharides as vehicles for lactic acid bacteria. *Food Research International*, 64, 560-566.
- Roy, D., Daoudi, L., & Azaola, A. (2002). Optimization of galacto-oligosaccharide production by *Bifidobacterium infantis* RW-8120 using response surface methodology. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29(5), 281-285.
- Rungrassamee, W., Kingcha, Y., Srimarut, Y., Maibunkaew, S., Karoonuthaisiri, N., & Visessanguan, W. (2014). Mannooligosaccharides from copra meal improves survival of the Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) after exposure to *Vibrio harveyi*. *Aquaculture*, 434, 403-410.
- Rustom, I. Y., Foda, M. I., & Lopez-Leiva, M. H. (1998). Formation of oligosaccharides from whey UF-permeate by enzymatic hydrolysis—analysis of factors. *Food chemistry*, 62(2), 141-147.
- Saad, N., Delattre, C., Urdaci, M., Schmitter, J. M., & Bressollier, P. (2013). An overview of the last advances in probiotic and prebiotic field. *LWT-Food Science and Technology*, 50(1), 1-16.
- Sako, T., Matsumoto, K., & Tanaka, R. (1999). Recent progress on research and applications of non-digestible galactooligosaccharides. *International Dairy Journal*, 9(1), 69-80.
- Silverio, S. C., Macedo, E. A., Teixeira, J. A., & Rodrigues, L. R. (2015). Perspectives on the biotechnological production and potential applications of lactosucrose: A review. *Journal of Functional Foods*, 19, 74-90.
- Singh, A. K., Ranjan, A. K., Srivastava, G., & Deepak, D. (2016). Structure elucidation of two novel yak milk oligosaccharides and their DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 87-91.
- Slavin, J. (2013). Fiber and prebiotics: mechanisms and health benefits. *Nutrients*, 5(4), 1417-1435.
- Spiegel, J. E., Rose, R., Karabell, P., Frankos, V. H., & Schmitt, D. F. (1994). Safety and benefits of fructooligosaccharides as food ingredients. *Food Technology*.
- Stowell, J. (2007). Chapter 4. Calorie control and weight management. In: Mitchell H (ed) *Sweeteners and sugar alternatives in food technology*. Blackwell Publishing Ltd. doi: 10.1002/9780470996003.ch4.
- Suwa, Y., Koga, K., Fujikawa, S., Okazaki, M., Irie, T., & Nakada, T. (1999). U.S. Patent No. 5,939,309. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Tuohy, K. M., Rouzaud, G. C. M., Bruck, W. M., & Gibson, G. R. (2005). Modulation of the human gut microflora towards improved health using prebiotics—assessment of efficacy. *Current Pharmaceutical Design*, 11(1), 75-90.
- Valencia, M. S., Salgado, S. M., Andrade, S. A. C., Padilha, V. M., Livera, A. V. S., & Stamford, T. L. M. (2016). Development of creamy milk chocolate dessert added with fructooligosaccharide and *Lactobacillus paracasei* subsp. *paracasei* LBC 81. *LWT-Food Science and Technology*, 69, 104-109.
- van Loo, J. A. (2004). Prebiotics promote good health: the basis, the potential, and the emerging evidence. *Journal of clinical gastroenterology*, 38, S70-S75.
- Vazquez, M. J., Alonso, J. L., Dominguez, H., & Parajo, J. C. (2000). Xylooligosaccharides: manufacture and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 11(11), 387-393.
- Vulevic, J., Drakoularakou, A., Yaqoob, P., Tzortzis, G., & Gibson, G. R. (2008). Modulation of the fecal microflora profile and immune function by a novel transgalactooligosaccharide mixture (B-GOS) in healthy elderly volunteers. *American Journal of Clinical Nutrition*, 88, 1438-1446.
- Wang, Y. (2009). Prebiotics: Present and future in food science and technology. *Food Research International*, 42(1), 8-12.
- Weijers, C. A., Franssen, M. C., & Visser, G. M. (2008). Glycosyltransferase-catalyzed synthesis of bioactive oligosaccharides. *Biotechnology advances*, 26(5), 436-456.
- Zhang, M., Cai, S., & Ma, J. (2015). Evaluation of cardioprotective effect of soybean oligosaccharides. *Gene*, 555(2), 329-334.
- Zhao, Y. T., Niu, S., Huang, L. B., Wang, J. M., Yin, Z. J., Li, Q., & Li, Z. J. (2013). Synthesis of raffinose family oligosaccharides by regioselective de-O-benzoylation with Co₂ (CO) 8/Et 3 SiH/CO system. *Tetrahedron*, 69(24), 5022-5028.
- Zhu, Z. Y., Cui, D., Gao, H., Dong, F. Y., Liu, X. C., Liu, F., Chen, L., & Zhang, Y. M. (2016). Efficient synthesis and activity of beneficial intestinal flora of two lactulose-derived oligosaccharides. *European journal of medicinal chemistry*, 114, 8-13.
- Ziemer, C. J., & Gibson, G. R. (1998). An overview of probiotics, prebiotics and synbiotics in the functional food concept: perspectives and future strategies. *International Dairy Journal*, 8(5), 473-479



Determination of phenolic acids in pomegranate juices by HPLC-DAD

Mürüvvet Karakaplan^{1*}, Mustafa Özcan¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Istanbul Technical University, Maslak, 34469 Istanbul, Turkey

(Dergiye gönderilme tarihi: 29 Haziran 2017, Kabul Tarihi: 19 Temmuz 2017)

Abstract

In this study, five phenolic acids, gallic, chlorogenic, caffeic, p-coumaric and ferulic acid were determined in freshly squeezed pomegranate juice, commercial pomegranate juice and pomegranate juice concentrate beverages. For this purpose, an analytical method using high-performance liquid chromatography (HPLC), with a combination of photodiode array detection (DAD), was developed for the characterization and quantification of phenolic acid in pomegranate juices. Then the analyses of pomegranate juices were performed. The limit of detection (LOD, S/N=3) of individual compounds was gallic acid 0.1 mg/L, chlorogenic acid 0.01 mg/L, caffeic acid 0.03mg/L, p-coumaric acid 0.02 mg/L and ferulic acid 0.04 mg/L. The limit of quantitation (LOQ, S/N=10) of individual compounds was gallic acid 0.4 mg/L, chlorogenic acid 0.05 mg/L, caffeic acid 0.1 mg/L, p-coumaric acid 0.1 mg/L and ferulic acid 0.1 mg/L. The relative standard deviation (% RSD) in commercial pomegranate juice was found to be gallic acid 0.08%, chlorogenic acid 0.32%, caffeic acid 0.21%, p-coumaric acid 0.08% and ferulic acid 0.38%. The relative standard deviation (% RSD) in freshly squeezed pomegranate juice was found to be gallic acid 0.01%, chlorogenic acid 0.46%, caffeic acid 0.17%, p-coumaric acid 0.04% and ferulic acid 0.8%. The relative standard deviation (% RSD) in pomegranate concentrate juice was found to be gallic acid 0.78%, chlorogenic acid 0.25%, caffeic acid 0.49%, p-coumaric acid 0.36% and ferulic acid 0.17%.

Keywords: HPLC; gallic acid; chlorogenic acid; caffeic acid; p-coumaric acid; ferulic acid.

1. Introduction

Phenolic acids are widely distributed in the plant cause tailing and broadening of their peaks. In this kingdom and are present in, e.g. tea, red wine, fruits, paper, we report the results of a simple and rapid beverages and various medicinal plants [1].

The Pomegranate juice was reported to be effective in the prevention of attherosclerosis, low-density lipoprotein oxidation, prostate cancer, platelet aggregation and various cardiovascular diseases [2]. Pomegranate fruit juice has potential chemopreventive agents for prostate cancer [3]. Sumner et al. showed that daily consumption of pomegranate juice for 3 months may decrease myocardial is chemia and improve myocardial perfusionin patients who have is chemic coronary heart disease [4]. Anoosha et al. conclude that consumption of pomegranate juice may be proven to be beneficial in attenuation of atherosclerosis development [5].

Pomegranate juice has gained lots of attention in the last years due to its nutritional value and antioxidant properties. Pomegranate fruit has three-fold higher antioxidant activity than that of red wine or green tea [6] and two-, six- and eight-fold higher levels than grape/cranberry, grape fruit, and orange juice,

respectively [7]. Pomegranate (*Punica granatum*) is an important source of bioactive compounds. These compounds are primarily phenolic or polyphenolic, flavonoids (flavonois, flavoneflavanones, catechins and isoflavones) and related compounds (phenolic acids, chalcones and isoflavones) [8].

The term “phenolic acids” refers to phenols that have one carboxylic acid functionality. But, when describing plant metabolites, it refers to a distinct group of organic acids. In the view of the importance of these substances for health, accurate analysis methods for their determination in foodstuffs are required. In the literature on the determination of phenolic acids in foodstuffs, including UV spectrophotometry, gas chromatography, thin-layer chromatography, high-performance liquid chromatography (HPLC), liquid chromatography mass spectrometry and capillary electrophoresis systems are used [9].

(*Punica granatum*) has gainedlots ofattention for its health benefits in the past couple years.

Pomegranate (*Punica granatum* Linn.) is a very rich source of anthocyanins (cyanidin 3,5-di and 3-O-glucoside, delphinidin 3,5-di and 3-O-glucoside, pelargonidin 3,5-di and 3-O-glucoside), punicalagin isomers, different flavanols (catechins ascatechins

¹ Corresponding Author: Department of Chemistry, Faculty of Science, Istanbul Technical University, Maslak, 34469 Istanbul, Turkey, muruvvetkarakaplan@hotmail.com

and epicatechin, and gallicocatechins as gallicocatechin and epigallocatechin).

In this study, a direct method to determine simultaneously caffeic, chlorogenic, p-coumaric, ferulic and gallic acids in various juices by reversed-phase HPLC using DAD detection was performed. Then freshly squeezed pomegranate juices, commercial pomegranate juices and pomegranate juices from concentrate were analyzed for the quantitative determination of free and bound phenolic acids in juices with the methods and their health benefits.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Samples of non-concentrated pomegranate juice, were prepared using pomegranates harvested in 2013 season in Denizli region. The processing steps of the raw material were washing, filtering, grinding, pressing, filtration, and bottling respectively.

Samples of concentrated pomegranate juice, were prepared from variety pomegranate of Denizli region in 2013 season. Production process of concentrated pomegranate juice was similar to the non-concentrated one expect for the decoction step after filtration. All juices were frozen at -20°C until their analytical analysis.

Pomegranate juice from the local market is trademarked. All companies state that their juice is 100% pomegranate, which they claim on their packages of fruit juices and none of them contain any extra-added ingredients.

The brix degree of concentrated and non-concentrated pomegranate juices was adjusted to 11.20 brix with deionized water before analysis. Samples were filtered through a $0.45\ \mu\text{m}$ pore size membrane filter before injection.

Caffeic, chlorogenic, p-coumaric, ferulic and gallic acids standard solutions were supplied from ACS.

Methanol, Acetic acid and hydrochloric acid (Merck) were used as pH modifiers. Solvents and all standards were of HPLC grade. Water was purified in a Milli-Q water purification system (Millipore, Bedford, MA, USA). Chemicals were purchased from Fluka (Neu-Ulm, Germany). The standards were dissolved in methanol. The dilutions of the standards ranged from 0.5 to $100\ \mu\text{g}\ \text{ml}^{-1}$ [12].

2.2. HPLC-DAD instrumentation and condition

A Surveyor HPLC system (Thermo Technologies, United States) operated by Windows NT based Chrome Quest software was used. The HPLC equipment was used with a diode array detector (DAD). System consisted of a binary pump, degasser and autosampler. The column was a Thermo Hypersil ODS : $4.6\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$ equipped.

The mobile phase consisted of two solvents: Solvent A, water/acetic acid (99.5: 0.5; v/v) and Solvent B, methanol. Phenolic compounds were eluted under the following conditions: $0.8\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ flow rate and the temperature was set at 30° . 0 to 2 with 0% B, from 0% to 10% B in 10 min, from 10% to 40% B in 30 min, from 40% to 0% B in 37 min, in 2 min, followed by washing and reconditioning the column. The ultra-violet-visible spectra (scanning from 200 nm to 600 nm) were recorded for all

peaks. Triplicate analyses were performed for each sample. The identification of phenolic compounds was obtained by using authentic standards and by comparing the retention times and ultra-violet-visible spectra with those found in the literature [10], while quantification was performed by external calibration with standards. The DAD detection was performed at two different wavelengths, 280 nm and 320 nm, volume injected, $10\ \mu\text{l}$ [11].

Individual retention time and maximum wavelengths were summarized in Table 1.

Table 1. Retention Time and maximum wavelengths.

Phenolic Acids	Retention Time/min	Maximum Wavelengths/nm
Gallic Acid	8.90	320
Chlorogenic Acid	13.3	280
Caffeic Acid	14.89	280
p-Coumaric Acid	17.3	280
Ferulic Acid	17.9	280

2.3. Sample preparation for HPLC-DAD

The fruit juice samples (5 g) were diluted with purified water to 15 ml, and 25 ml of methanol, which contained 2 g/l tert-butylhydroxyquinone (TBHQ), were added. Moreover, 10 ml of 6 M HCl was added (final HCl concentration, 1.2 M). The mixture (in a 100-ml round-bottomed bottle) was refluxed for 2 h at 85°C . The extract was allowed to cool and was then filtered. A 15 ml portion of the filtrate was evaporated to dryness using a rotary evaporator and a 35°C water bath. The residue was dissolved in 1.5 ml of methanol and filtered through a $0.45\ \mu\text{m}$ filter that was compatible with organic solvents (cellulose acetate, Lida, USA) prior to injection into the HPLC-DAD system [13].

2.4. Recovery Studies

Recovery experiments were performed in order to study the accuracy of the method described. Known amounts of pure standards gallic acid; chlorogenic acid; caffeic acid; p-coumaric acid; ferulic acid were added to a variety of samples and the resulting spiked samples were subjected to the entire analytical sequence, including the extraction step. The recoveries of phenolic acid were found within the range of 96.03 -99.78 % by this method.

The recoveries were calculated using the following formula:

$$\text{Recovery} = \frac{\text{concentration}_{\text{spiked sample}} - \text{concentration}_{\text{nonspiked sample}}}{\text{concentration}_{\text{spiking solution}}} \cdot \frac{\text{concentration}_{\text{spiked sample}} - \text{concentration}_{\text{nonspiked sample}}}{\text{concentration}_{\text{spiking solution}}}$$

3. Results and Discussion

Simultaneous separation of some of these compounds using gradient elution has been reported [10]. In this work, a study was carried out to determine caffeic, chlorogenic, ferulic, p-coumaric

and gallic acids with isocratic elution. The mobile phase composition was optimized to obtain a good resolution between the different peaks detected for juice samples by HPLC-DAD.

In this study, we tried to determine the optimum isocratic HPLC conditions for determination of the five phenolic acids. As a consequence, the sample solution was chromatographed on an column ODS2 with a mobile phase water:acetic acid (99.5:0.5)-methanol at a flow-rate of 0.8 ml/min. Using these proposed HPLC conditions, a well resolved chromatogram between the different peaks detected for the standard by HPLC was obtained (Figure 1).

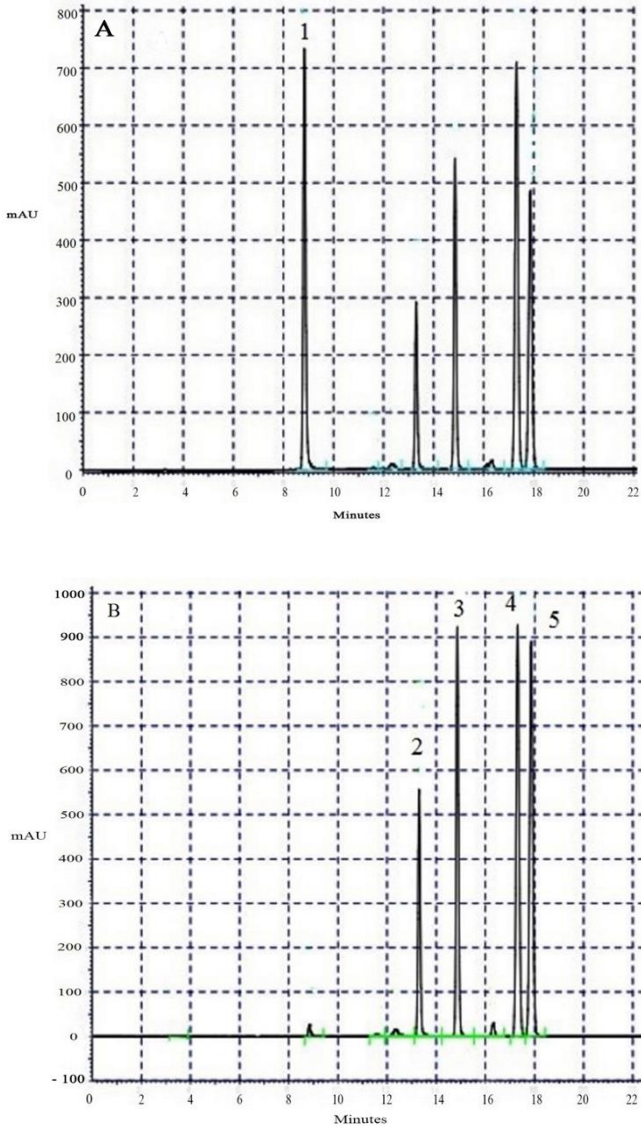


Figure 1. Chromatograms of HPLC analyses of standards using DAD at 280 nm (A) and 320 nm (B). Peaks: (1) gallic acid; (2) chlorogenic acid; (3) caffeic acid; (4) p-coumaric acid; (5) ferulic acid.

The within-day repeatability (n=3) and between day precision (n=3) of retention times were within 0.01 and 0.86 % relative standard deviation (RSD), drink respectively. RSD values are given in Table 2. The limit of detection (LOD, S/N=3) of individual compounds at 280 nm and 320 nm are given in Table 3.

Table 2. RSD values

	%RSD (HPLC-DAD)		
	commercial pomegranate juice	freshly squeezed pomegranate juice	pomegranate concentrate juice
Caffeic acid	0.08	0.01	0.78
p-coumaric acid	0.32	0.46	0.25
Ferulic acid	0.21	0.17	0.49
Gallic acid	0.08	0.04	0.36
Chlorogenic acid	0.38	0.8	0.17

Table 3. The limit of detection (LOD), the limit of quantitation (LOQ), Coefficient

	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Correlation Coefficient
Gallic acid	0.1	0.4	0.9997
Chlorogenic acid	0.01	0.05	0.9996
Caffeic acid	0.03	0.1	0.9999
p-coumaric acid	0.02	0.1	0.9999
Ferulic acid	0.04	0.1	0.9999

a Correlation coefficients of the regression equation $y = a + bx$, where x is the phenolic compound concentration (ppm) and y the peak area.

Table 3, where a, b and r were the coefficients of the regression equation $y = ax + b$ x being the concentration of the phenolic compound (mg/kg), y the peak area, and r the correlation coefficient of the equation. All the phenolic compounds showed good linearity ($r^2 \geq 0.9996$) and obeyed Beer's law in the concentration range investigated [16].

In this work, phenolic compounds of freshly squeezed pomegranate juice, commercial pomegranate juice and pomegranate juice concentrate were determined by using HPLC-DAD.

Phenolic compounds identified in freshly squeezed pomegranate juice, commercial pomegranate juice and pomegranate juice concentrate were gallic, chlorogenic, caffeic, p-coumaric and ferulic acid.

73.3mg/L of caffeic acid, 30.8 mg/L of p-coumaric acid, 27.9 mg/L of ferulic acid, 20.1 of mg/L gallic acid and 15.2 mg/L of chlorogenic acid were quantified in commercial pomegranate juice by using HPLC-DAD (Figure 2).

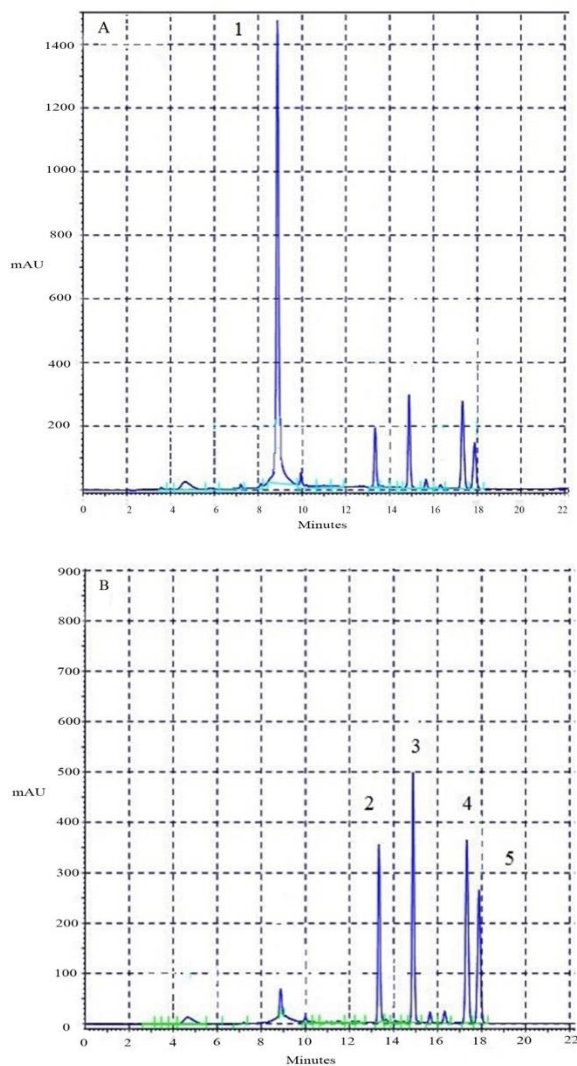


Figure 2. Chromatograms of HPLC analyses of commercial pomegranate juice using DAD at 280 nm (A) and 320 nm (B). Peaks: (1) gallic acid; (2) chlorogenic acid; (3) caffeic acid; (4) p-coumaric acid; (5) ferulic acid.

422.8 mg/L of caffeic acid, 45.5 mg/L of p-coumaric acid, 34.7 mg/L of ferulic acid, 24.3 of mg/L gallic acid and 17.1 mg/L of chlorogenic acid were quantified in freshly squeezed pomegranate juice by using HPLC-DAD (Figure 3).

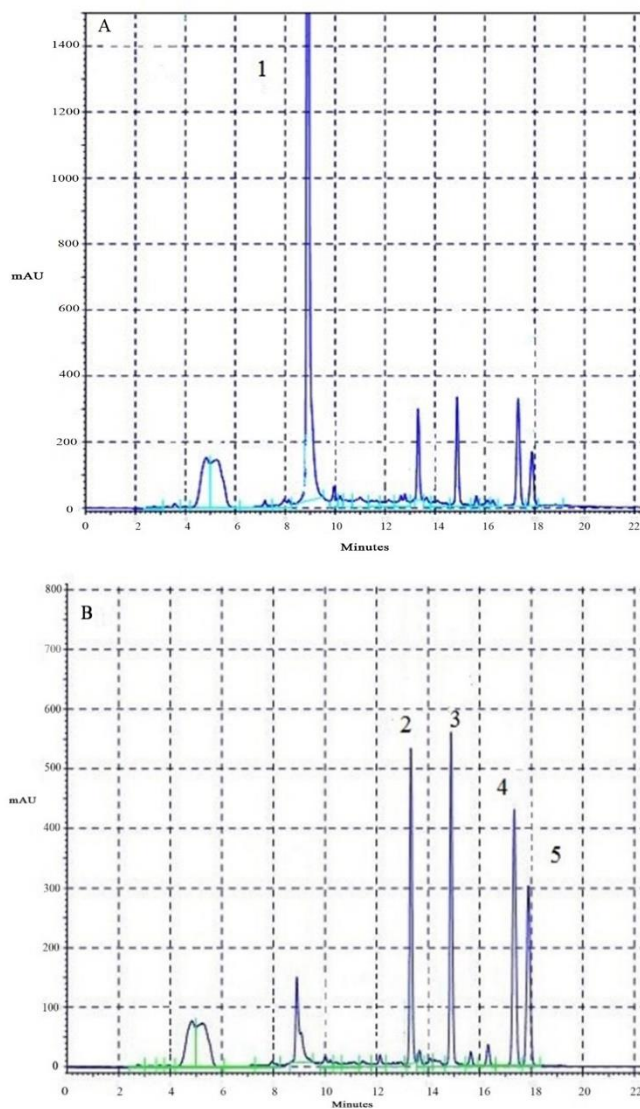


Figure 3. Chromatograms of HPLC analyses of freshly squeezed pomegranate juice using DAD at 280 nm (A) and 320 nm (B). Peaks: (1) gallic acid; (2) chlorogenic acid; (3) caffeic acid; (4) p-coumaric acid; (5) ferulic acid.

61 mg/L of caffeic acid, 21.4 mg/L of p-coumaric acid, 20.6 mg/L of ferulic acid, 15.9 of mg/L gallic acid and 11.5 mg/L of chlorogenic acid were quantified in pomegranate juice concentrate by using HPLC-DAD (Figure 4).

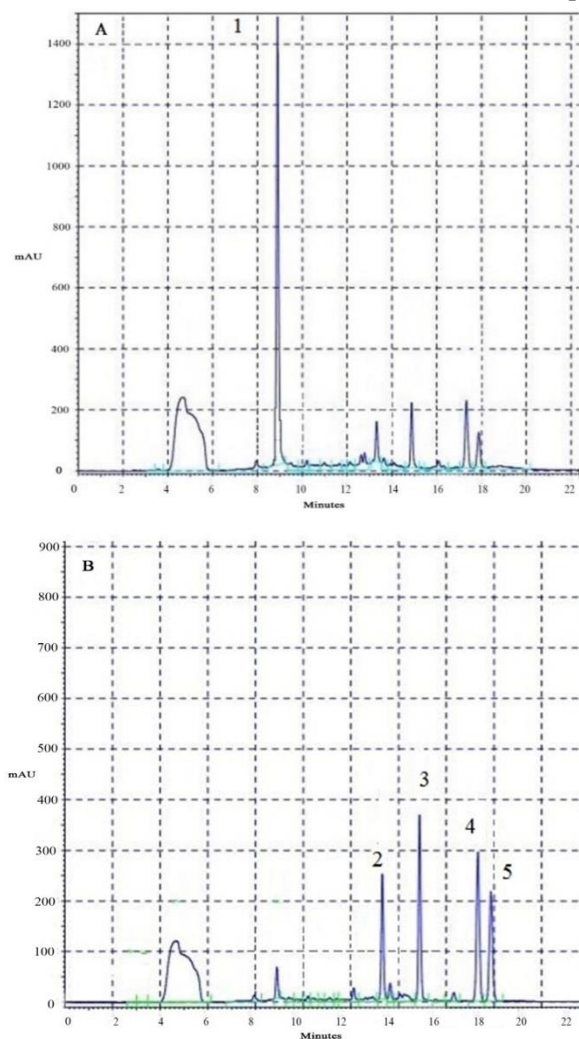


Figure 4. Chromatograms of HPLC analyses of pomegranate juice concentrate using DAD at 280 nm (A) and 320 nm (B): Peaks: (1) gallic acid; (2) chlorogenic acid; (3) caffeic acid; (4) *p*-coumaric acid; (5) ferulic acid.

The combination of DAD has been shown to be a powerful technique for the fast finger printing characterization of fruit extracts [14], food-based products [15], food plant and food industry by-products [17].

We analyzed three juices using this method and the experimental result indicated that freshly squeezed pomegranate juice contained an especially high concentration of caffeic acid (422.8 mg/L) in 5 of its phenolic acids. It was also shown that the main acid of the other juices was caffeic acid (73.3 mg/L) in the commercial pomegranate juice, caffeic acid (61 mg/L) in the pomegranate juice concentrate.

The experimental results indicated that freshly squeezed pomegranate juice contained a high concentration of caffeic (422.8 mg/L), which can be hydrolyzed to caffeic acid. It was shown also that the phenolic acids occur mainly in bound forms in commercial pomegranate juice and pomegranate juice and that their bound caffeic acid contents were high (73.3 and 61 mg/L, respectively) compared to those of the other phenolic acids.

The phenolic acids, components of human foods, have shown interesting activities as inhibitors of mutagenic and carcinogenic

processes. However, these studies were performed with pure crystalline substances, while in foods the substances are usually present as bound phenolic acids and little is known about the fate of most plant phenolics after ingestion. In order to utilize the anticarcinogenic properties of the phenolic acids for reduction of risk of human cancer, further studies are necessary. However, we know that chlorogenic acid, a bound caffeic acid, is similar to caffeic acid, an inhibitor of carcinogenesis in animal studies and in vitro [12].

Polyphenolic compounds in fruit been analyzed by using liquid-liquid extraction (LLE) followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection [18].

Phenolic acid contents of pomegranate juices are given in Table 4.

Table 4. Phenolic acid contents of pomegranate juices

Phenolic Acid (mg/L)	Commercial pomegranate juice	Freshly squeezed pomegranate juice	Pomegranate juice concentrate
Caffeic acid	73.3±0.06	422.8±0.06	61±0.05
<i>p</i> -coumaric acid	30.8±0.1	45.5±0.2	21.4±0.05
Ferulic acid	27.9±0.06	34.7±0.06	20.6±0.1
Gallic acid	20.1±0.02	24.3±0.01	15.9±0.06
Chlorogenic acid	15.2±0.06	17.1±0.1	11.5±0.02

4. Conclusion

A convenient and rapid DAD-HPLC method for the identification and quantification of the main phenolic compounds in pomegranate in a single chromatographic run was developed, validated and successfully performed.

In this study, for the first time, phenolic contents of freshly squeezed pomegranate juice and pomegranate juice concentrate obtained from the Denizli in Turkey were examined. The results indicated that phenolic contents of freshly squeezed pomegranate juice were higher than that of pomegranate juice concentrate. Phenolic compounds of boiled and pasteurized juices were decreased. The methanol extraction with posterior acid hydrolysis which was practiced has shown to be suitable both for phenolic standards and pomegranate extracts. A methanol-based mobile phase was employed, and the convenience of this organic solvent can substitute acetonitrile as the most commonly used solvent. An exhaustive method validation was achieved, and it showed that the proposed method is linear in the studied concentration range, sensible, precise, and accurate. The phenolic contents obtained for three pomegranate juices from Turkey was in agreement with those reported in literature.

References

- [1] Amaruka, Y., Okada, M., Tsuji, S., Tonogai, Y. (2000). Determination of phenolic acids in fruit juices by isocratic column liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 891, 183-188.

- [2] Naveena, B.M., Sen, A.R., Vaithyanathan, S., Patil, G., Kondarah, N. (2010). Antioxidant Potential of Pomegranate Juice Incooked Chicken Patties. *Journal Of Musclefoods*, 21:557-569.
- [3] Naiki-Ito, A., Chewonarin, T., Tang, M., Pitchakarn, P., Kuno, T., Ogawa, K., Asamoto, M., Shiraiand, T., Takahashi, S. (2015). Ellagic Acid, A Component of Pomegranate Fruit Juice, Suppresses Androgen-Dependent Prostate Carcinogenesis. *Induction of Apoptosis The Prostate*, 75:151-160.
- [4] Sumner, M.D., Elliott-eller, M., Weidner, G., Daubenmier, J.J., Chew, H.M., Marlin, R., Raisin, C.J., Ornish, D. (2005). Effects of Pomegranate Juice Consumption on Myocardial Perfusion in Patients With Coronary Heart Disease. *The American Journal of Cardiology*, 96:810-814.
- [5] Anoosha, E., Mojtabaa, E., Fatemeha, S. (2010). Study The Effect of Juice of Two Variety of Pomegranate On Decreasing Plasma LDL Cholesterol. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, 2:620-623.
- [6] Gil, M.I., Tomas-Barberan, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.M., Kader, A.A., (2000). Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing. *J. Agric. Food Chem.*, 48:4581-4589.
- [7] Rosenblat, M., Aviram, M., Seeram, N.P., Heber, D. (Eds.) (2006). *In Vitro Studies in Pomegranates: Ancient Roots to Modern Medicine*. Taylor and Francis Group, New York, 31-43.
- [8] Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R., Hayek, T., Presser, D., Fuhrman, B. (2000). Pomegranate Juice Consumption Reduces Oxidative Stress, Atherogenic Modification To Ldl And Platelet Aggregation: Studies In Human And In Atherosclerotic Apolipoprotein Deficient Mice. *Am. J. Clin.Nutr.*, 71:1062-1076.
- [9] Chen, H., Zuo, Y., Deng, Y. (2001). Separation and determination of flavanoids and other phenolic compounds in cranberry juice by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 913:387-395.
- [10] Kelebek, H., Selli, S., Canbas, A., Cabaroğlu, T. (2009). HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. *Microchemical Journal*, 91:187-192.
- [11] Kermasha, S., Goetghebeur, M., Dumont, J., Couture, R. (1995). Analyses of phenolic and furfural compounds in concentrated and non-concentrated apple juices. *Food Research International*, 28: 245-252.
- [12] Shahrzad, S., Irmgard, B. (1996) Determination of some pharmacologically active phenolic acids in juices by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 741:223-231.
- [13] Hakkinen, S., Heinonen, M., Karenlampi, S., Mykkanen, H., Ruuskanen, J., Torronen, R. (1999). Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32:345-353.
- [14] Fukumoto, L.R., Mazza, G. (2000). Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 48:3597-3604.
- [15] Alasalvar, C., Grigor, J.M., Zhang, D., Quantick, P.C., Shahidi, F. (2002). Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 50:2039-2041.
- [16] Escarpe, A., Gonzalez, M.C. (2000). Evaluation of High-Performans Liquid Chromatography for Determination of Phenolic Compounds in Pear Horticultural Curtivars. *Chromatographia*, 51:37-43.
- [17] Simirgiotis, Mario, J., Schmeda-Hirschmann, G. (2010). Determination of phenolic composition and antioxidant activity in fruits, rhizomes and leaves of the white strawberry (*Fragaria chiloensis* spp. *Chiloensis* form *chiloensis*) using HPLC-DAD-ESI-MS and free radical quenching techniques. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23:545-553.
- [18] Dennis, F., Giovanni, C., Gianni, S., Filippo, M., Sauro, V., Enrico, M., Roberto, B. (2014). Quantitative Profiling of Volatile and Phenolic Substances in the Wine Vernaccia di Serrapetrona by Development of an HS-SPME-GC-FID/MS Method and HPLC-MS. *Food Anal. Methods*, 7:1651-1660.



Short-term Effects of Sodium Sulfate and Sodium Chloride Solutions on The Strength and Durability Properties of Hardened Mortars

Ilyas Saribas^{1*}, Ozgur Cakir²

^{1*} PhD Candidate, Istanbul Technical University, Civil Engineering Faculty, Maslak, Istanbul, Turkey

² Associate Professor, Yildiz Technical University, Civil Engineering Faculty, Esenler, Istanbul, Turkey

(Dergiye gönderilme tarihi: 25 Mayıs 2017, Kabul Tarihi: 03 Temmuz 2017)

Abstract

This study provides an insight for investigating the short-term effects of sodium sulfate and sodium chloride concentrations on the strength and durability characteristics of hardened mortars. For this aim, a comprehensive experimental campaign was conducted on 16 groups of mortar specimens, which were produced with and without reinforcing bars and cured in different environments such as air, water, sodium sulfate and sodium chloride solution. The 12 groups of the specimens, which were produced without reinforcing bars, were then subjected to flexural strength, compressive strength, unit weight, volumetric water absorption, capillary water absorption, ultrasound velocity and length change tests weekly between 7th and 77th days. The remain 4 groups of the specimens, which were produced with reinforcing bars, were then subjected to corrosion activity tests. The destructive and nondestructive test results showed that the specimens were produced with high water/cement ratio and then exposed to NaCl and Na₂SO₄ concentration has lower strength and durability characteristics than that of the specimens produced with normal water/cement ratio were exposed or not exposed to NaCl and Na₂SO₄ concentration.

Keywords: Chloride effect, Concrete, Corrosion, Durability, Mortar, Strength, Sulfate effect.

Sodyum Sülfat ve Sodyum Klorür Çözeltilerinin Sertleşmiş Harçların Dayanım ve Dayanıklılıkları Üzerindeki Kısa Süreli Etkileri

Öz

Sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltilerinin, sertleşmiş betonun dayanım ve dayanıklılığı üzerindeki uzun süreli etkilerini belirlemek için yapılan çalışmaların sayısının fazla olmasına rağmen, bu çözeltilerin sertleşmiş betonun dayanım ve dayanıklılığı üzerindeki kısa süreli etkilerini belirlemek için yapılan çalışmaların sayısı ve kapsamı oldukça dardır. Kapsamı dar olan bu konuda, sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltilerinin kısa süreli olarak sertleşmiş betonun dayanım ve dayanıklılığına ne yönde etki edeceğini belirlemek için bu deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, 16 grup sertleşmiş harç numunesinin 4 grubu donatılı ve 12 grubu donatısız olarak üretilmiştir. İki farklı karışım (standart harç ve özel harç) dikkate alınarak üretilen bu numuneler hava, su, sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltilerinde kür edildikten sonra teste tabi tutulmuşlardır. Üretilen numunelerin 12 grubu (bunlar donatısız olarak üretilmiş numuneler) üzerinde eğilme ve basınç dayanımı tayini, birim ağırlık değişimi, hacimsel ve kılcal su emme kapasitesi tayini, ultra ses hızı ve boy değişimi tayini deneyleri, kalan 4 grup numune (bunlar donatılı olarak üretilmiş numuneler) üzerinde ise korozyon aktivitesi testi yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre, kısa süreli olarak sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltilerine maruz kalan ve yüksek su/çimento oranına sahip sertleşmiş harç numunelerin dayanım ve dayanıklılık karakteristiklerinin normal su/çimento oranına sahip ve bu çözeltilere maruz kalan veya kalmayan numunelerden daha az olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Beton, Dayanım, Dayanıklılık, Klor etkisi, Korozyon, Sertleşmiş harç, Sülfat etkisi.

¹ Corresponding Author: PhD Candidate, Istanbul Technical University, Civil Engineering Faculty, Maslak, Istanbul, Turkey, saribasilyas@itu.edu.tr, +90 212 2856794

1. Introduction

Sulfate and chloride ions in soil, ground water, sea water and environment cause decay of concrete structures particularly marine structures because of sulfate and chloride attack. Since those ions have been a challenging problem for the structural elements of marine and offshore structures (Neville, 1995; 2004).

Steel reinforcing bars in concrete is shielded from corrosion by the formation of a passive iron oxide film layer which is sustained by the extreme alkalinity of the cement hydrates. Loss of protection occurs if either the alkalinity is lowered to a level at which the passivating film is no longer stable or when corrosion inducing unbound chloride ions are present deficient concentrations in the pore solution of the concrete (Dehwah et al. 2002). This suggests that depassivation is partly manage by the relative concentrations of free corrosion-inducement chloride ions and corrosion inhibiting hydroxyl ions in the pore water of hardened mortar paste. Hence, factors which influence the concentrations of the free chloride and hydroxyl ions in the pore solution are undeviatingly associated in determining corrosion risk (Hansson et al., 1985; Hussain et al., 1994; Andrade and Alonso, 2001; Lee et al., 2002; Fang et al., 2006). Passivation layer of reinforcing steel bar will be assaulted by chloride ions, and disturbance of passive film will start corrosion of reinforcing steel bar, initiating corrosion damage. When the amount of corrosion products might be six times more than the amount of iron, this development of corrosion in hardened concrete causes tensile stress in the hardened mortar that leads to splitting, spalling and loss of cover concrete, and last but not least critical deterioration of structural concrete (Mansfeld, 1981). In addition to structural concrete deterioration, the reduction of the steel cross section and bond strength are all possible results of reinforcing bar corrosion that can prompt to serviceability problems and structural failures (Fig 1). According to the obtained observational and experimental results, chloride-induced corrosion of reinforcing bar in reinforced concrete structures has turned into a broad durability problem many of the structures in the world (Andrade and Alonso, 2001). It is currently certain that it is not the total quantity of chloride in concrete, but the free chloride remaining in the pore solution that is responsible for the corrosion of reinforcing bars. And it is realized that the danger of corrosion increments with a higher proportion of chloride ion to hydroxyl ion concentration in the pore solution (Page et al., 1983). Therefore, the chloride ion concentrations are directly relevant in determining the corrosion risk. As seen in Fig.1, the reinforcing bars of structural elements of Güllük pier exposed to corrosion damage. The corrosion damages stemmed from chloride ions (Elsener and Bohni, 1992; Elsener, 2002; Elsener et al., 2003; Baradan et al., 2013).



Fig. 1 Corrosion damage at Güllük pier (Baradan et al., 2013)

Sulfate attack is the more regular type and typically occurs where water containing dissolved sulfate penetrates the concrete. Before the sulfate attack, the concrete of reinforced concrete structures is regularly seen in cleaned segments typically. After the sulfate attack reaction, the segments of the concrete change, because the concrete matrix of the structures may be attacked by sulfate ions (Liu and Weyers, 1998). At the point of view, when the sulfate ions diffuse in pores of the concrete, chemical reaction between the hydration solution of the concrete and sulfate ions may occur. Subsequently, ettringite crystal may nucleate and develop in the pores of the concrete matrix, and this kind of ettringite is likewise called “postponed ettringite”. The development strengths in the reinforced concrete induced by ettringite crystal may prompt to the micro-macro crack and loss of bonding not only between the hardened cement paste-aggregate but also between the concrete-reinforcing bars in the reinforced concrete structures (Zhu et al., 2008; Sirisawat et al., 2014; Xiong et al., 2015). As seen in Fig. 2, a prefabricated beam exposed to sulfate attack damage. These micro and macro cracks in the prefabricated beam stemmed from sulfate ions. Additionally, by the nearness of chloride ions in the nature, expander impact has been made by the sulfate ions are known to diminish with Friedel salt development (Han, 2007).

The deterioration of reinforced concrete structures due to sulfate and chloride attacks, a lot of experimental (long-term effects of those ions) and theoretical study have been carried out on these subjects. The detrimental effects of sulfate and chloride on the hardened mortars, mortars and cement paste has been studied by many researchers (e.g., Gollob and Taylor, 1994; Rasheeduzzafar et al., 1994; Akoz et al., 1999; Brown et al., 2000; Glass et al., 2000; Valls et al., 2001; Hekal et al., 2002; Al-Dulaijan et al., 2003; Kurdowski W., 2004; Neville A., 2004; Zuquan et al., 2007; Tosun et al., 2009; Song et al., 2009; Pack et al., 2010; Piasta et al., 2011; Kunther et al., 2013; Jasniok et al., 2014; Boutiba et al., 2015; Czapik and Owsiak, 2016; Grabowska and Malolepszy, 2016). In state-of-art, to the best of the authors’ knowledge, a few researchers conducted experimental study about the short-term effect of sodium sulfate and sodium chloride ions on the strength and durability properties of hardened mortar specimens. Therefore, in this experimental study, the short-term effects of NaCl and Na₂SO₄ solutions on the strength and durability properties of hardened mortar specimens were investigated and the test results were presented in the following sections.



Fig. 2 Micro and macro cracks in a prefabricated beam (Baradan et al., 2013).

2. Aim and Scope

An experimental study was conducted at Building Material Laboratory (BML) of Yildiz Technical University (YTU) for investigating the strength and durability properties of the standard and specific hardened mortar specimens were exposed to NaCl and Na₂SO₄ solutions. In the scope of the study, 16 groups mortar specimens were constructed and cured different conditions. Furthermore, destructive (flexural strength, compressive strength tests) and nondestructive (unit weight, volumetric water absorption, capillary water absorption, ultrasound velocity, length change, and corrosion tests) were then conducted on the specimens weekly between 7th and 77th days.

3. Specimen details and material properties

For evaluation of the short-term effects of Na₂SO₄ and NaCl concentrations on the strength and durability properties of the hardened mortar specimens, 16 group specimens with dimensions 40×40×160 mm were constructed with and without reinforcing bars (Fig. 3c). To investigate the influence of NaCl concentration on the hardened mortars, the specimens produced with reinforcing bars and the NaCl solution was not only added to mixing water of the half of the 4 groups of the specimens but also half of the specimen cured in NaCl solution. The NaCl solution was not added to mixing water of the remain part of the 4 groups specimen and the specimens also cured in air. The properties of used reinforcing bars were S220 type of steel and 8 mm diameter. The specimens produced without reinforcing bars were cured in different environment such as water and Na₂SO₄ solution. In addition to that the amount of NaCl concentration in mixing water is 40000 mg/L and the amount of Na₂SO₄ concentration in cure condition is 40000 mg/L. Chemical analysis results of the NaCl and Na₂SO₄ ions are given in Table 1a.

consists of 1350 g standard CEN sand, 450 g CEM-I 42.5N cement, 225 g water and the specific mixture contains 1350 g standard CEN sand, 450 g CEM-I 42.5N cement, 360 g water. Chemical, physical properties of the cement and sieve analysis of the standard CEN sand are given in the following Table 1b and 1c, respectively. In addition to that the cement was used in the mortar mixture compositions was suitable for TS EN 197-1 according to its physical and chemical properties.

Table 1 (a) Chemical analysis of NaCl and Na₂SO₄, (b) Physical and chemical properties of cement, (c) Sieve analysis of sand

Chemical analysis of sodium sulfate		Chemical analysis of sodium chloride	
Ph değeri (%5 water)	Min 5.2-8.0	Ph	5-7,5
Cl	Max %0.001	Br	<0,005 %
PO ₄	Max %0.001	Fe(CN) ₆	<0,0001 %
N	Max %0.0005	I	<0,001 %
Pb	Max %0.0006	PO ₄	<0,0025 %
As	Max% 0.0001	SO ₄	<0,01 %
Ca	Max% 0.005	Pb	<0,0005 %
Fe	Max % 0.0005	NH ₄	<0,002 %
K	Max & 0.002	As	<0,0001 %
Mg	Max % 0.001	Ba	<0,001 %
(a)			
		Cu	<0,0002 %
		Fe	<0,0002 %
		K	<0,01 %
		Mg	<0,001 %

Physical properties of cement		Chemical properties of cement	
Specific surface (m ² /kg)	328	Components	%
Residue on 90 lm (%)	0.20	SiO ₂	20.63
Residue on 200 lm (%)	0.00	Al ₂ O ₃	4.71
Specific weight (g/cm ³)	3.16	Fe ₂ O ₃	3.41
Normal consistency water (%)	30%	CaO	63.64
Total volume expansion mm	2.50	MgO	1.24
Initial setting time h:min	2.30	SO ₃	2.98
Final setting time h:min	4.00	K ₂ O	0.91
(b)			
		Na ₂ O	0.23
		Cl	0.03
		TiO ₂	0.31
		LOI	2.75

Mesh Width	Retained on sieve (%)
0.08	98
0.16	87
0.50	67
1.00	33
1.60	9
2.00	0

(c)

A simple notation was used for the designation of the test specimens (Table 2). The first character represents the standard mixture (M1) and specific mortar (M2) compositions, the second numeral indicates the cure conditions such as water (W), air (A) and sulfate solution (S). In addition to that the Cl denotes the addition of NaCl solution to the mixing water of the M1 and M2 mixtures. Hence, the specimen name “M2A” indicates the specimen was produced with specific mortar and cured in air, respectively.



Fig. 3 Mold of specimens (a) Without reinforcement, (b) With reinforcement, (c) General appearance

Furthermore, in this experimental campaign, two different mortar mixture such as standard and specific mortar were used. Water/Cement (w/c) ratios of standard and specific mortar mixtures are 0.5 and 0.8, respectively. The standard mixture

Table 2 Notation of the specimens

M1W :	Produced with standard mortar and cured in water	M2W :	Produced with specific mortar and cured in water
M1S :	Produced with standard mortar and cured in Na ₂ SO ₄ solution	M2S :	Produced with specific mortar and cured in Na ₂ SO ₄ solution
M1Cl :	Produced with standard mortar and reinforcing bars, addition of NaCl to the mixing water	M2Cl :	Produced with specific mortar and reinforcing bars, addition of NaCl to the mixing water
M1A :	Produced with standard mortar and cured in Air	M2A :	Produced with specific mortar and cured in Air

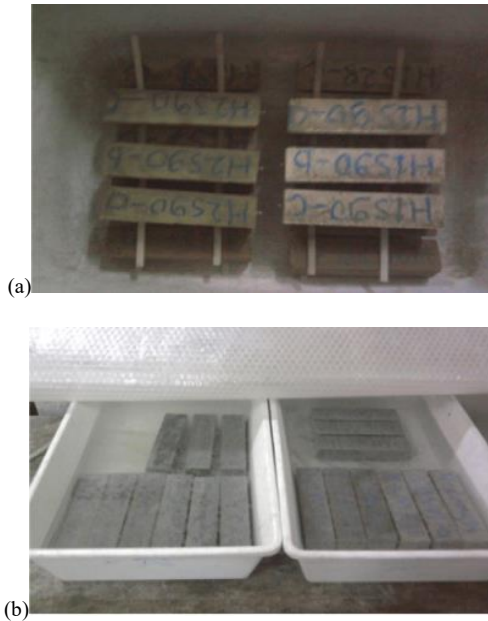


Fig. 4 General appearance of specimens, (a) Curing in sulphate solution, (b) Curing in water

4. Evaluation of experimental results

The parameters under investigation included mortar mixture compositions (standard and specific), cure conditions such as Na₂SO₄ solution, air, water and addition of NaCl to the mixing water, aiming to determine how these factors influence the compressive strength, flexural strength, unit weight, corrosion activity, length change, ultrasound velocity, volumetric water absorption and capillary water absorption of the hardened mortar specimens.

4.1 Unit weight of hardened mortar

Unit weight tests were conducted on M1W, M2W, M1S and M2S specimens at 7th, 28th and 77th days. The unit weight values of the specimens were calculated using Eq. (1).

$$\beta = \frac{W}{V} \quad (1)$$

where W (gr) is the weight of the specimens, V (cm³) is the volume of the specimens. The obtained unit weight-time relationships of the specimens are shown in Fig 5b. As seen from the figure, unit weight of M1W and M1S specimens are higher than that of the M2W and M2S specimens. It should be noted from the results that the high w/c ratio had a significant adverse effects on the unit weight of the specimens. It can also be concluded from the figure that as the w/c ratio decreased the unit weight value of the specimens increased regardless from the curing conditions (Fig.

5b). The test results further indicated that the M2W and M2S specimens has a hallow structure resulting from the high w/c ratio. It is also obvious from the figure that while the unit weight values of standard mortar specimens, which were cured in water and sulfate solution, decreased until the 28th test days, the unit weight values of the specific mortar specimens, which were cured in water and sulfate solution, increased till the 28th test day. After the test day, although the unit weight values of the standard mortar specimens increased rapidly, the unit weight values of the specific mortar specimens were almost same until the 77th test day.

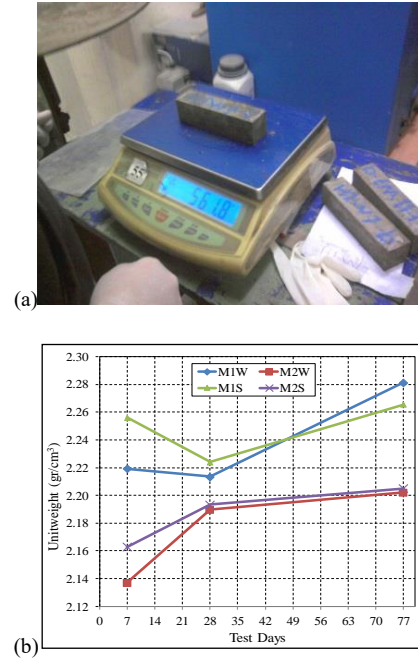


Fig. 5 (a) Test setup, (b) Test results of unit weight

4.2 Ultrasound velocity of hardened mortar

Ultrasound velocity (UV) tests were conducted on M1W, M2W, M1S and M2S specimens at 7th, 28th and 77th days. The UV values was obtained based on the tests on the rectangular prism specimens (40×40×160 mm). The UV values of the specimens were calculated using Eq. (2).

$$V(km / s) = \frac{S}{t} 10^3 \quad (2)$$

In this equation, S , t and V refer to the distance between probes (km), the duration of the ultrasonic waves pass through the specimen (s) and the ultrasonic pulse velocity (km/s), respectively. The UV values of the specimens are shown in Fig. 6b. As seen from the figure, the UV values of the M1W and M1S specimens are higher than that of the UV values of the M2W and M2S specimens and the result is mostly valid on all test days. It can also be concluded from the results that not only high w/c ratio but also curing condition (sulfate solution) had a negative impact on the UV values of the specimens. It was also obvious from the figure that while the UV values of the standard mortar specimens cured in water were almost similar until the last test day, the UV values of the standard mortar specimens cured in sulfate solution decreased to result the sulfate attack after the 28th test day. It should be also clearly noted that the UV values decreased with the increasing w/c ratios and curing in sulfate solution. These results can be explained by the porosity of mortar causes a decrease in the ultrasound wave propagation. According to the evaluation of UV values based on the "Recommendations for Testing Concrete

by The Ultrasonic Pulse Method” reported by Jones and Facaoaru (1969), it can be indicated that while the 4km/s of UV indicated fair quality mortar strength and did not contain important cracks and gaps, the 3km/s of UV indicated poor quality mortar strength and consisted of crack and gaps.

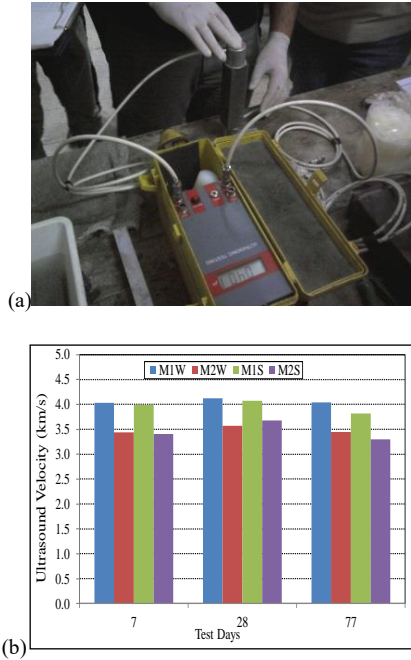


Fig. 6 (a) Test setup, (b) Test results of ultrasound velocity

4.3 Length change of hardened mortar

Length change tests were conducted on M1W, M2W, M1S and M2S specimens between 7th and 77th days from week to week. The length change values of the hardened specimens are presented in Fig. 7b. As seen from the figure, the length change values of the M1S and M2S specimens are higher than that of the length change values of the M1W and M2W specimens. Furthermore, while the length change values of the M1W and M2W were different until the 21th test day, the length change values of the specimens were almost similar after the test day (21th day). It can also be concluded from the results that the high w/c ratio did not have an adverse effect on the length change of the specimens. It was also obvious from the figure that while the length change values of the specimens with the except of M2W and M2S decreased until the 21th test day, the length change values of all specimens increased after the 21th test day. But the increasing ratio of the length change value of the M2S specimen was the highest ratio in the all specimens. Because not only curing in sulfate solution but also high w/c ratio had an adverse impact on the M2S specimen. These results can be explained by the permeable structure of the specimens, which were produced with high w/c ratio and cured in sulfate solution.

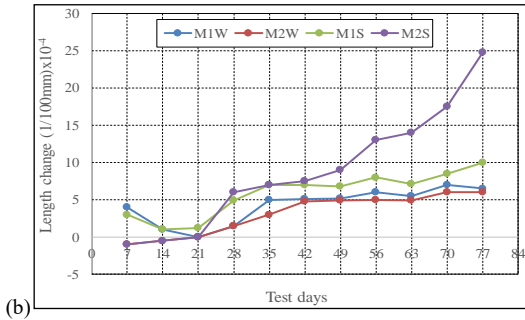


Fig. 7 (a) Test setup, (b) Test results of length change

4.4 Compressive strength of hardened mortar

Compressive strength test was performed on M1W, M2W, M1S and M2S specimens. The compressive strength value of the specimens is shown in Fig. 8b. As seen from the figure that the compressive strength value of the standard hardened mortars was higher than that of the specific hardened mortar specimens. It can be concluded from the results that the w/c ratio had an important impact on the compressive strength of the specimens. While the compressive strength of the specific mortar specimens increased until the 28th test day, the compressive strength value of the specimens decreased to result from the sulfate ions attack in the hardened mortar composition after the test time. Furthermore, the test results indicated that the sulfate ion has the positive impact on the compressive strength of the standard hardened mortar specimen. The result can also be explained by the fact that the sulfate ion in the hardened mortar specimens structure filled in the gaps of the specimens. It was also obvious from the figure that the compressive strength of the standard hardened mortar specimens increased regardless from the cure conditions until the last test day (77th day). The test results also indicated that impact factor of the w/c ratio was more important than that of the cure condition on the compressive strength behavior of the specimens.

The compressive strength of the concrete can be determined by ultrasonic wave velocity within a concrete structural element is measured with an appropriate equipment speedily, reliably and economically, without any harm to the building (Bal et al., 2008). To obtain the characteristic compressive strength of concrete with non-destructive tests, an empirical formula is proposed by Uyanik and Tezcan (2012) (Eq. 3).

$$f_{ck} = 2.6V^{1.8} \quad (3)$$

In this equation, V and f_{ck} refer to the ultrasound velocity (km/s) and characteristic compressive strength of concrete (MPa).

The ultrasound velocities of the standard and specific hardened mortar specimens (a total of 48 specimens) were measured by an ultrasound wave recording instrument as explained in detail in previous section 4.2, afterwards these specimens were subjected to compression test with the universal testing machine at the BML of YTU (Fig. 8a). The obtained compressive strength values by the Eq.3 and compression tests of the specimen are given in Table 3.

Table 3 Compressive strengths (MPa)

Test Days	f_{ck} (Experimental)				f_{ck} (Calculated from Eq.3)			
	M1W	M2W	M1S	M2S	M1W	M2W	M1S	M2S
7 th	22.43	8.29	28.34	6.22	31.95	24.03	31.39	23.66
28 th	28.31	19.85	29.97	16.69	33.25	25.69	32.53	27.13
77 th	32.09	12.78	36.83	12.62	32.10	24.16	29.02	22.30

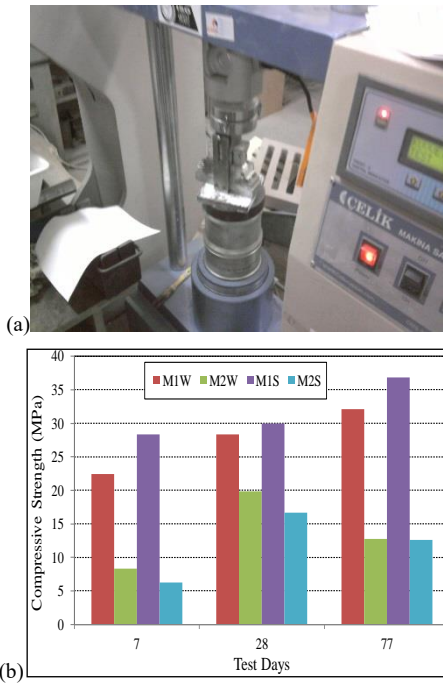


Fig. 8 (a) Test setup, (b) Test results of compressive strength

According to the determined results, the w/c ratio has an important impact on the compressive strength behavior of the specimens under the axial load regardless from the cure conditions (sulfate solution and water). It was also obvious from the Table 3 that the compressive strength of standard hardened mortar specimens was estimated better than the specific hardened mortar specimens by the Eq. 3. Especially, the experimental compressive strength in 77th of M1W was almost similar with the compressive strength of M1W calculated by Eq. 3. On the basis of these results, the w/c ratio made a negative effect on the estimation of compressive strength between the experimental and equational results (Table 3).

4.5 Flexural strength of hardened mortar

Flexural strength test was performed on M1W, M2W, M1S and M2S specimens. The test results of the specimens are given in Fig. 9b. As seen from the figure that the flexural strength value of the standard hardened mortars was higher than that of the

specific hardened mortar specimens. It can be concluded from the results that the w/c ratio had a significant effect on the flexural strength of the specimens. Although the flexural strength of the specific mortar specimens especially cured in sulfate solution increased until the 28th test day, the flexural strength value of the specimens decreased to result from the sulfate attack after the 28th test day. The test results also indicated that the sulfate ion has the positive impact on the flexural strength of the standard hardened mortar specimen. The result can also be explained by the fact that the sulfate ion in the hardened mortar specimens structure filled in the gaps of the specimens.

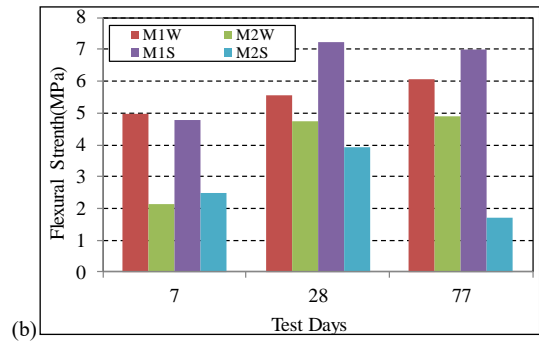


Fig. 9 (a) Test setup, (b) Test results of flexural strength

The situation was not valid for the specific hardened mortar specimens. Because the flexural strengths of the specific hardened mortar specimen cured in sulfate solution was the lowest at the end of the test. It was also obvious from the figure that the flexural strength of the standard hardened mortar specimens increased regardless from the cure conditions until the last test day (77th day). It should also be noted that although the sulfate solution has a positive effect on the flexural strength of the standard hardened mortar specimens, the compound of the high w/c ratio and sulfate solution has an important adverse effect on the flexural strength behavior of the specific hardened mortar specimens.

4.6 Volumetric water absorption of hardened mortar

Volumetric water absorption (V_w) tests were conducted on M1W, M2W, M1S and M2S specimens at 7th, 28th and 77th days. The test values of the specimens were calculated using Eq. (4).

$$V_w = \frac{W_{wa} - W_0}{W_{wa} - W_{ww}} \cdot 100 \quad (4)$$

where V_w denotes the volumetric water absorption, W_{wa} is the weight of saturated specimen in air, W_0 is dry weight of the specimen and W_{ww} is the weight of saturated specimen in water. The obtained volumetric water absorption capacities of the specimens are shown in Fig 10. As seen from the figure, the V_w of the specific hardened mortar specimens are higher than that of the

V_w of the standard hardened mortar specimens. It should be noted from the results that not only the high w/c ratio but also curing condition (sulfate solution) had a significant adverse effects on the V_w of the specimens. It can also be concluded from the figure that as the w/c ratio decreased the V_w ratio of the specimens decreased regardless from the curing conditions (Fig. 10). The test results further indicated that the M2W and M2S specimens has a hallow structure resulting from the high w/c ratio. It is also obvious from the figure that the V_w of the standard hardened mortar specimens, which were cured in water and sulfate solution, was almost similar till the end of the test days. Moreover, while the V_w of the specific hardened mortar specimens cured in water was almost same during the all test days, the mortar specimens cured in sulfate solution decreased as the w/c ratio increased. It can also be concluded from the results that the specimens produced with high w/c ratio had a hallow structure. For that water entered the specimens quickly and easily, and the specimens kept more water in their structure. By the way, the V_w of the standard hardened mortar specimens was lower than that of the specific hardened mortar specimens, since the specimens produced by low w/c ratio had less porous structure compared to the specific hardened mortar specimens.

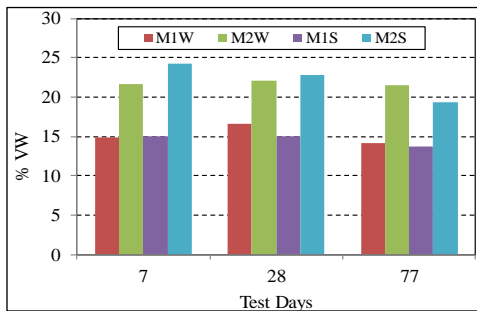


Fig. 10 Test results of volumetric water absorption (%)

4.7 Capillary water absorption of hardened mortar

Capillary water absorption (C_w) tests were conducted on M1W, M2W, M1S and M2S specimens at 7th, 28th and 77th days. The test values of the specimens were calculated using Eq. (5).

$$C_w (cm^2 / s) = \frac{Q^2}{A^2 \cdot t} \quad (5)$$

where C_w denotes the capillarity water absorption, Q is the amount of absorbed water, A is the surface of tested area, t is the measuring time. The obtained capillary water absorption capacities of the specimens are shown in Fig 11. As seen from the figure, the C_w of the specific hardened mortar specimens are higher than that of the C_w of the standard hardened mortar specimens. It should be noted from the results that not only the high w/c ratio but also curing condition (sulfate solution) had a significant adverse effects on the C_w of the specimens. The test results also indicated that impact factor of the curing condition (sulfate solution) was more important than that of the w/c ratio on the capillary water absorption behavior of the specimens. Moreover, the C_w ratio regardless from the w/c ratio were almost similar for the M1W, M2W and M1S specimens during the test. The test results further indicated that the M2S specimens has a hallow structure resulting from the not only high w/c but also mostly sulfate attack reaction. Finally, the C_w capacity of the specimens was the highest in the other specimens. For that water progressed in veins of the specimens quickly and easily.

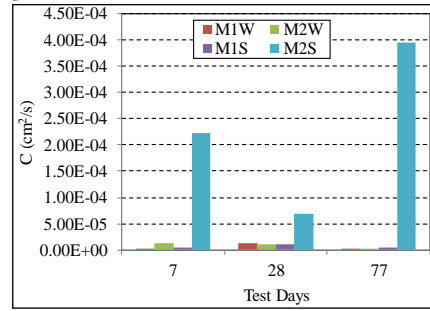


Fig. 11 Test results of capillary water absorption (cm²/s)

4.8 Corrosion activity of hardened mortar

Corrosion activity tests were conducted on M1Cl, M2Cl, M1A and M2A specimens. NaCl was only added to the mixing water of the specific hardened mortar specimens (M1Cl and M2Cl) and the specimens were cured in NaCl solution. The remain part of the specimens (M1A and M2A) were cured in air and the NaCl was not added to the mixing water of the specimens. The results of the corrosion activity tests of the specimens were given in fig. 12, Table 4, Fig. 13 and Table 5. As seen from the Fig.12b and Table 4 that the specific hardened mortar specimens cured in NaCl solution (M2Cl) was exposed to further corrosion compared to other specimens. The results can be explained by the not only poor mortar strength but also hallow structure of the specimens. Because the chloride ions can be easily reached to reinforcing bars results from poor mortar strength and hallow structure of the specimens. It was also obvious from the Fig.12a and Table 4 that the half-cell potentials of the standard hardened mortar specimens were lower than that of the half-cell potentials of the specific hardened mortar specimens. Since the standard specimens has a gapless structure result from the low w/c ratio according to the specific specimens. For that chloride ions did not enter easily to the specimen structure.

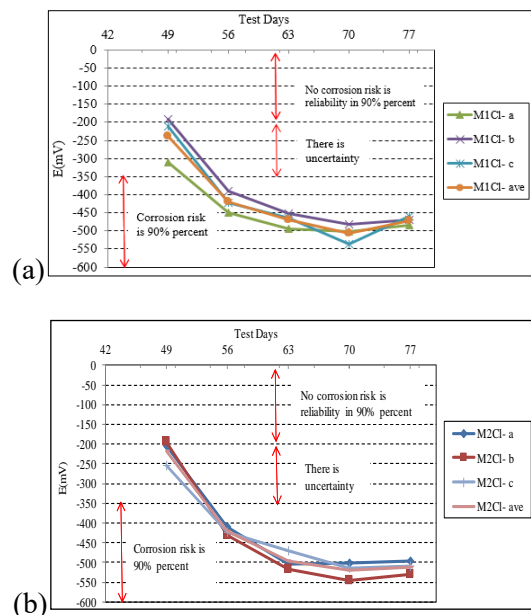


Fig. 12 Corrosion test results of (a) M1Cl and (b) M2Cl

Table 4 Corrosion test results (*mV)

Specimens	49 th	56 th	63 th	70 th	77 th	
M1Cl-	a	-311.0	-449.8	-494.5	-501.2	-484.8
	b	-192.5	-390.8	-451.2	-482.8	-469.7
	c	-210.5	-421.4	-464.8	-536.7	-458.9
	ave	-238.0	-420.7	-470.2	-506.9	-471.1
M2Cl-	a	-204.3	-409.7	-503.2	-501.2	-497.0
	b	-194.2	-430.3	-517.1	-545.4	-530.0
	c	-255.4	-422.8	-470.5	-515.8	-510.0
	ave	-218.0	-420.9	-496.9	-520.8	-512.3

*: millivolt; ave: average

As seen from the Fig.13b and Table 5 that the corrosion tendency of the specific hardened mortar specimens cured in air (M2A) was higher than that of the standard hardened mortar specimen (M1A). The results can be explained by the high w/c ratio had a significant effect on the corrosion behavior of the mortars. Because the chloride ions can be easily reached to reinforcing bars stemmed from poor mortar strength and hallow structure of the specimens. It was also obvious from the Fig.13 and Table 5 that the half-cell potentials of the standard and specific hardened mortar specimens generally were in uncertainty region. The test results also indicated that impact factor of the cure condition was more important than that of the w/c ratio on the corrosion tendency of the specimens.

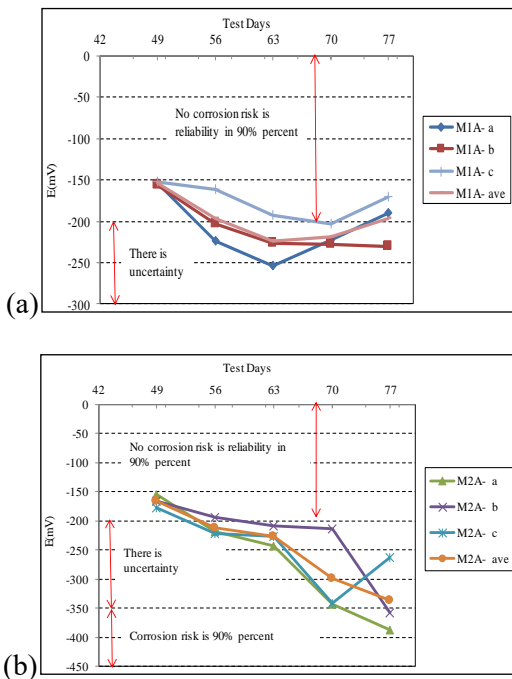


Fig. 13 Corrosion test results (a) M1A and (b) M2A

Table 5 Corrosion test results (*mV)

Specimens	49 th	56 th	63 th	70 th	77 th	
M1A-	a	-154.1	-223.6	-253.9	-222.8	-190.0
	b	-156.0	-203.8	-226.0	-228.3	-230.0
	c	-152.5	-161.9	-193.4	-203.8	-170.0
	ave	-154.2	-196.4	-224.4	-218.3	-196.7
M2A-	a	-155.4	-218.8	-242.8	-343.3	-387.3
	b	-166.0	-194.4	-209.3	-213.3	-357.9
	c	-177.0	-221.5	-226.8	-341.3	-262.2
	ave	-166.1	-211.6	-226.3	-299.3	-335.8

*: millivolt; ave: average



Fig. 14 Corrosion activity of reinforcing bars (a) M1Cl, (b) M2Cl



Fig. 15 Corrosion activity of reinforcing bars (a) M1A and (b) M2A

5. Conclusions

This paper presents the results of an experimental study carried on hardened mortar specimen for investigating the short-term effects of sodium sulfate and sodium chloride solutions on the strength and durability properties of the hardened mortar specimens. The study differentiates from the available studies in the state-of-art due to evaluation of short-term effects of the sodium sulfate and sodium chloride solutions on the standard and specific hardened mortars. Sixteen groups hardened mortar specimens were constructed and subjected to different test programs. The following conclusions are reached at the end of the experimental campaign.

Although the high w/c ratio had a significant adverse effects on the unit weight of the specimens, the cure condition (Sulfate solution) did not have an adverse effect on the unit weight of the specimens. As the w/c ratio decreased the unit weight value of the specimens increased regardless from the curing conditions. Moreover, while the unit weight values of standard mortar specimens decreased until the known test days, the unit weight values of the specific mortar specimens increased till the known test day.

Not only high w/c ratio but also curing condition (sulfate solution) had a negative impact on the UV values of the specimens. while the UV values of the standard mortar specimens cured in water were almost similar until the last test day, the UV values of the standard mortar specimens cured in sulfate solution

decreased to result the sulfate attack. Moreover, the UV values decreased with the increasing w/c ratios and curing in sulfate solution.

The high w/c ratio did not have an adverse effect on the length change of the specimens. While the length change values of the specimens with the except of specific hardened mortar specimens decreased until the known test day, the length change values of all specimens increased after the known test day. Either curing in sulfate solution or the high w/c ratio had an adverse impact on the specific hardened mortar specimen cured in sulfate solution.

The w/c ratio had an important impact on the compressive strength of the specimens. While the compressive strength of the specific mortar specimens increased until the known test day, the compressive strength value of the specimens decreased to result from the sulfate ions attack in the hardened mortar composition. Furthermore, the sulfate ion has the positive impact on the compressive strength of the standard hardened mortar specimen. The compressive strength of the standard hardened mortar specimens increased regardless from the cure conditions. The impact factor of the w/c ratio was more important than that of the cure condition on the compressive strength behavior of the specimens.

The w/c ratio had a significant effect on the flexural strength of the specimens. Although the flexural strength of the specific mortar specimens especially cured in sulfate solution increased until known test day, the flexural strength value of the specimens decreased to result from the sulfate attack after the known test day. The sulfate ion has the positive impact on the flexural strength of the standard hardened mortar specimen. Moreover, the compound of the high w/c ratio and sulfate solution has an important adverse effect on the flexural strength behavior of the specific hardened mortar specimens.

Not only the high w/c ratio but also curing condition (sulfate solution) had a significant adverse effects on the V_w of the specimens. As the w/c ratio decreased the V_w ratio of the specimens decreased regardless from the curing conditions. While the V_w of the specific hardened mortar specimens cured in water was almost same during the all test days, the mortar specimens cured in sulfate solution decreased as the w/c ratio increased.

Either the high w/c ratio or curing condition (sulfate solution) had a significant adverse effects on the C_w of the specimens. The curing condition (sulfate solution) was more important than that of the w/c ratio on the capillary water absorption behavior of the hardened mortar specimens.

The corrosion tendency of the standard hardened mortar specimens was lower than that of the half-cell potentials of the specific hardened mortar specimens. The specific hardened mortar specimens cured in NaCl solution was exposed to further corrosion compared to other specimens. The impact factor of the cure condition was more important than that of the w/c ratio on the corrosion tendency of the hardened mortars.

While it is believed that this detailed study addressing the short-term effects of NaCl and Na₂SO₄ on the hardened mortars regarded as worthwhile, further researches are necessary for validation of these test results in a more general sense.

References

Akoz, F., Turker, F., Koral, S. and Yuzer, N. 1999. Effects of raised temperature of sulfate solutions on the sulfate resistance of

mortars with and without silica fume. *Cement and Concrete Research*, 29(4), 537-544.

Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, A. M., Shameem, M. and Ibrahim, M. 2003. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composite*, 25(4-5), 429-437.

Andrade, C. and Alonso, C. 2001. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. *Construction and Building Materials*, 15, 141-145.

Bal, I. E., Gulay, F. G. and Tezcan, S. 2008. P25 scoring method for a preliminary assessment of collapse vulnerability of reinforced concrete buildings. *Proceedings, The 14th World Conference on Earthquake Engineering*, October 12-17, 2008, Beijing, China, 14 WCEE, pp. 219-226.

Baradan, B. and Aydın, S. 2013. Durability of concrete. *Journal of Ready Mixed Concrete Association of Turkey*, pp.54-68.

Boutiba, A., Chaid, R., Molez, L. and Jauberthie, R. 2015. Resistant to sulphate attack of high performance fibre concrete with the addition of slag. *Cement Wapno Beton*, 82, 295-303.

Brown, P. W. and Badger, S. 2000. The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack. *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1535-1542.

Czapik, P. and Owsiak, Z. 2016. Effect of zeolite exposed to ion-exchange with ammonium chloride on reaction of sodium and potassium hydroxides with gravel aggregate. *Cement Wapno Beton*, 2, 79-85.

Dehwah, H. A. F., Maslehuddin, M., and Austin, S. A. 2002. Effect of cement alkalinity on pore solution chemistry and chloride-induced reinforcement corrosion. *ACI Materials Journal*, 99(3), 227-233.

Elsener, B. and Bohni, H. 1992. Electrochemical methods for the inspection of reinforcement corrosion in concrete structures-field experience. *Materials Science Forum*, 111-112, 635-647.

Elsener, B. 2002. Macro cell corrosion of steel in concrete-implications for corrosion monitoring. *Cement and Concrete Composites*, 24(1), 65-72.

Elsener, B., Andrade, C., Gulikers, J., Polder, R. and Raupach, M. 2003. Half-cell potential measurements-potential mapping on reinforced concrete structures. *Materials and Structures*, 36(7), 461-471.

Fang, C. Q., Lundgren, K., Plos, M., Gylltoft, K. 2006. Bond behaviour of corroded reinforcing steel bars in concrete. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1931-1938.

Glass, G. K., Reddy, B., Buenfeld, N. R. 2000. The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete. *Corrosion Science*, 42(11), 2013-2021.

Gollob, R. S. and Taylor, H. F. W. 1994. Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24, 735-742.

Grabowska, E. and Malolepszy, J. 2016. Effect of binder containing clinoptilolite on resistance of mortars to sulphate attack. *Cement Wapno Beton*, 2, 106-111.

Han, S. H. 2007. Influence of diffusion coefficient on chloride ion penetration of concrete structure. *Construction and Building Materials*, 21, 370-378.

Hansson, C. M., Frolund, T. and Markussen, J. B. 1985. The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts. *Cement and Concrete Research*, 15, 65-73.

Hekal, E. E., Kishar, E. and Mostafa, H. 2002. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1421-1427.

- Hussain, S. E., Rasheeduzzafar and Al-Saadoun, S. S. 1994. Influence of sulfates on chloride binding in cements. *Cement and Concrete Research*, 21(5), 777-794.
- Jasniok, T., Slomka-Slupik, B. and Zybura, A. 2014. The concrete reinforcement chloride corrosion immediately after its initiation. *Cement Wapno Beton*, 3, 158-165.
- Jones, R. Facaoaru, I. 1969. Recommendations for testing concrete by the ultrasonic pulse method, *Mat. And Str. (RILEM)* 2 (10), 275-284.
- Kunther, W., Lothenbach, B. and Scrivener, K. 2013. Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 44, 77-86.
- Kurdowski, W. 2004. "The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1555-1559.
- Lee, H. S., Noguchi, T. and Tomosawa, F. 2002. Evaluation of the bond properties between concrete and reinforcement as a function of the degree of reinforcement corrosion. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1313-1318.
- Liu, Y. and Weyers, R. E. 1998. Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures. *ACI Material Journal*, 95(6), 675-681.
- Mansfeld, F. 1981. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. *Corrosion*, 37(5), 301-307.
- Neville, A. 1995. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28, 63-70.
- Neville, A. 2004. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(8), 1275-1296.
- Page, C. L., Holden, W. R. and Short, N. R. 1983. *The Influence of Chlorides and Sulphates on Durability, Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*. (ed. A.P. Crane), Ellis, Horwood, Chichester. pp. 143-150.
- Pack, S. W., Jung, M. S., Song, H. W., Kim, S. H. and Ann, K. Y. 2010. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 302-312.
- Piasta, W., Budzynski, W. and Gora, J. 2011. The effect of corrosion on the properties of fifty years old reinforced concrete pillars. *Cement Wapno Beton*, 6, 342-348.
- Rasheeduzzafar, Alamoudi, O. S. B., Abduljawwad, S. N. and Maslehuddin, M. 1994. Magnesium-sodium sulfate attack in plain and blended cements. *J. Material of Civil Eng.*, 6(2), 201-222.
- Sirisawat, I., Saengsoy, W., Baingam, L. and Krammart, P. 2014. Durability and testing of mortar with inter-ground fly ash and limestone cements in sulfate solutions. *Construction and Building Materials*, 64, 39-46.
- Song, H. W., Pack, S. W. and Ann, K. Y. 2009. Probabilistic assessment to predict the time to corrosion of steel in reinforced concrete tunnel box exposed to sea water. *Construction and Building Materials*, 23(10), 3270-3278.
- Tosun, K., Felekoglu, B., Baradan, B. and Altun, I. A. 2009. Effects of limestone replacement ratio on the sulfate resistance of Portland limestone cement mortars exposed to extraordinary high sulfate concentrations. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2534-2544.
- TS EN 197-1. 2002. This standard describes the method of measuring the pozzolanicity of pozzolanic cements. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey (2002).
- Uyanik, O. and Tezcan, S. 2012. Beton dayanımının ultrasonik yöntemle tayini. *Jeofizik Bülteni*, Kasım, 41-45.
- Xiong L. X. and Yu, L. 2015. Mechanical properties of cement mortar in sodium sulfate and sodium chloride solutions. [Journal of Central South University](#), 22(3), 1096-1103.
- Valls, S. and Vazquez, E. 2001. Accelerated carbonation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1271-1276.
- Zhu, J., Cao, Y. H. and Chen, J. Y. 2013. Study on the evolution of dynamic mechanic's properties of cement mortar under sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 43, 286-292.
- Zuquan, J., Wei, S., Yunsheng, Z., Jinyang, J. and Jianzhong, L. 2007. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1223-1232.