



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 7 Sayı 2

2017

Volume 7 Issue 2



K F B D

<http://www.dergipark.gov.tr/kfbd>



Cilt 7 Sayı 2
Volume 7 Issue 2

2017

ISSN 2564-7377 (Online)

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES



Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 7, Sayı 2, Yıl 2017
Volume 7, Number 2, Year 2017

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından yayınlanan bir dergidir. Karadeniz Fen Bilimleri dergisi 2010 yılından itibaren yılda iki kez yayımlanan hakemli ve akademik bir dergidir. Dergimizde mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki bilimsel makaleler yayımlanır. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez (15 Haziran - 15 Aralık) yayımlanan hakemli akademik bir dergidir. Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır. Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir. Yayınlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir. Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir. Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiç bir ücret talep edilmez. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir.

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is a journal published by Giresun University's Institute of Science and Technology. The Black Sea Journal of Sciences peer-reviewed academic journal that has been biannually published since 2010. Our journal publish papers within engineering and the basic sciences. The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December (June 15, December 15). Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research. Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidentially from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor. Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content. Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date. The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge. The Black Sea Journal of Sciences has an open access policy.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN
Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

Prof. Dr. Başak TAŞELİ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

Editörler / Editors

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdür Yardımcısı)
Yrd. Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdür Yardımcısı)

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL
Doç. Dr. Elif Neyran SOYLU
Doç. Dr. Saim TOPÇU
Doç. Dr. Hasan Hüseyin AKSU
Doç. Dr. Hakan ADATEPE
Doç. Dr. İmdat İŞCAN
Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Recep KAÇAL
Yrd. Doç. Dr. Şerif Ali DEĞİRMENÇAY

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeysra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zekiye SULUDERE (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYVAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Murat TAŞ (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Doç. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Öğr. Gör. Kenan YANMAZ

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin.

İçindekiler/Contents

Makaleler/Articles

Sayfa/Page

- Gerçek Zamanlı Aritmi Tespitinde Farklı Sınıflandırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması**
Comparison of Different Classification Methods in Real Time Arrhythmia Detection
Özgür TOMAK, Temel KAYIKÇIOĞLU 1-9
- Elastaz Aktivitesine Giresun Yöresindeki Bazı Yenilebilir Bitkilerin Farklı Çözücülerdeki Ekstrelerinin İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi**
Investigation of the Inhibition Effects of Extracts in Different Solvents of Some Edible Plants in the Region of Giresun on Elastase Activity
Bahar BİLGİN SÖKMEN, Yasemin SAĞKAL 10-18
- Yağmur Hendeklerinin Kapasite ve Maliyet Hesapları**
Capacity and Cost Calculations of Swales
Uğur ÜNAL, Dilek Eren AKYÜZ 19-46
- EDXRF Spektrometresi Kullanılarak Pileki Mağarası'ndan Çıkarılan Pileki Taşı ve Toprak Örneklerinde İz Elementlerinin Belirlenmesi**
Determination of Trace Elements in Pileki Stone and Soil Samples Obtained from Pileki Cave by Using EDXRF Spectrometer
Serdar DİZMAN 47-56
- Metasezgisel Optimizasyon Yöntemlerinin Performanslarının Basit Bir Su Dağıtım Şebekesi Kullanılarak Araştırılması**
Investigation of the Performance of Metaheuristic Optimization Methods by Using a Simple Water Distribution Network
Utku ZEYBEKOĞLU 57-67
- Salpazarı ve Çevresinde (Samsun/Türkiye) Doğal Olarak Yetişen Bitkilerin Etnobotanik Özellikleri**
Ethnobotanical Characteristics of Naturally Growing Plants in Salpazarı and its Environments (Samsun/Turkey)
Esra DEMİR, Burak SÜRME, Harun ÖZER, Hamdi Güray KUTBAY 68-78
- Polyommatus diana (Lepidoptera, Lycaenidae) Kayseri İli Rhopalocera Faunası için İlk Kayıt ve Erkek Genital Morfolojisi**
The First record for Polyommatus diana (Lepidoptera, Lycaenidae) in Kayseri Province of Turkey and Description of Male Genital Morphology of the Species
Erol ATAY, Mehmet ÇELİK 79-86
- İlk Defa Sentezlenen Benzimidazol Türevlerinin Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi**
Investigating of the Antioxidant Activity of Firstly Synthesized Benzimidazole Derivatives
Bahar BİLGİN SÖKMEN, Tuğba SERTER, Demet ÇAKIR, Hakan BEKTAŞ 87-95
- Giresun İli Yangın İstatistiklerinin İncelenmesi (2011-2016)**
Investigation of Giresun Fire Statistics (2011-2016)
İlknur BEKEM KARA 96-105
- Piperazin İçeren Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri**
Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characteristics of Polymeric Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) Saccharin Complexes Containing Piperazine
Serkan GÜNEY 106-113
- Hedef Programlama Yaklaşımı İle Temizlik Personeli Çizelgeleme Problemi İçin Bir Model Önerisi**
A Model Suggestion for Cleaning Staff Scheduling Problem with Goal Programming Approach
Tamer EREN, Emir Hüseyin ÖZDER, Emre VARLI 114-127
- Streptomyces sp. K22 ve K30 Suşlarından Lipaz ve Proteaz Enzim Üretimi**
Production of Lipase and Protease Enzymes from Streptomyces sp. K22 and K30 Strains
Kadriye ÖZCAN, Cengiz ÇORBACI 128-135
- Ribavirin Baskılanmış Polimer Temelli Ribavirin-Seçici Potansiyometrik PVC-Membran Mikrosensör Geliştirilmesi**
Development of a Ribavirin Selective Potentiometric PVC-Membrane Microsensor based on Ribavirin Imprinted Polymer
Murat YOLCU, Zuhul YOLCU, Saim TOPÇU, Nihal YARDIM ÇELİK 136-145

Scenedesmus sp.'nin DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) Serbest Radikal Süpürücü Aktivitesi

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) Free Radical Sweeping Activity of Scenedesmus sp.

Elif Neyran SOYLU, Ayşegül ÇEBİ

146-151

Giresun Yöresine Ait Sakarca (Ornithogalum Umbellatum L.) Bitkisinde Toplam Fenolik Madde, Toplam Flavonoid Madde ve İyon Kromatografik Anyon-Katyon İçeriklerinin Tayinleri

Total Phenolic and Total Flavonoid Compounds and Ion Chromatographic Anions and Cations Determinations of Giresun Region's Sakarca Plant (Ornithogalum Umbellatum L.)

Elif APAYDIN, Murat YOLCU

152-160

Gerçek Zamanlı Aritmi Tespitinde Farklı Sınıflandırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Özgür TOMAK^{1*}, Temel KAYIKÇIOĞLU²

¹Giresun Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü, Giresun, Türkiye

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

Geliş Tarihi: 10.04.2017

Kabul Tarihi: 18.08.2017

***Sorumlu Yazar:** ozgur.tomak@giresun.edu.tr

Özet

Tıptaki gelişmeler ve sağlık bilincinin artması sonucunda sağlık hizmeti için talep artmıştır. Ancak bunu karşılayacak yeterli insan kaynağı, cihaz ve sağlık kuruluşu bulunmamaktadır. Tele-tıp sayesinde bu ihtiyaç azaltılabilir. Özellikle kırsal bölgedeki kalp rahatsızlıklarına sahip hastalarının EKG sinyallerinin izlenmesi çok önemlidir. Bilgi teknolojisindeki gelişmeler, erken teşhis ve tanı için klinik karar destek sistemlerine önemli katkılar sağlamaya başlamıştır. Özellikler Hjorth tanımlayıcılar, sinyalin yapay EKG sinyali ile korelasyonu, içkin kip işlevinden standart sapma, gücün aktiviteye oranı ve standart sapmadan oluşmaktadır. Farklı sınıflandırma yöntemleri bu özellikleri kullanarak karşılaştırılmıştır. Özellik çıkartma ve sınıflandırma için Matlab kullanıldı. Yöntemin performansı PhysioNet veri tabanından elde edilen kullanılan veriler üzerinde test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokardiyogram (EKG), Aritmi, Sınıflandırılma.

Comparison of Different Classification Methods in Real Time Arrhythmia Detection

Abstract

Developments in medicine and increased health awareness has increased demand for health care. However, there is not enough human resources, device, and health care organizations to cover it. This demand can be reduced through telemedicine. Especially the monitoring of the ECG signal of the patient with heart disorders in rural areas is very important. Developments in information technology starts to provide important contribution to the clinical decision support systems for early detection and diagnosis. Features are composed of Hjorth descriptors, correlation of signal with an artificial ecg signal, standard deviation of intrinsic mode function, ratio of power to activity and standard deviation. Different classification methods are compared using these features. Matlab is used for feature extraction and classification. The performance of the method is tested on data used obtained from the PhysioNet database.

Keywords: Electrocardiogram (ECG), Arrhythmia, Classification.

1. Giriş

Nüfus devamlı bir artış eğilimindedir ve bu artış son zamanlarda daha çok hız kazanmıştır. Bunun en önemli nedeni yaşam düzeyindeki artış, tıptaki gelişmeler ve teknolojik ilerleme sonucunda ölüm yaş ortalamasında artıştır. Nüfus ve ölüm yaş ortalaması artışına bağlı olarak kronik hastalıkların ve kronik hastaların sayısı artmaktadır. Bu nedenle, ülkelerin sağlık bütçeleri ekonomik ve sosyal açıdan derinden etkilenir. Tele-tıp teknolojisi yardımıyla özellikle kronik hastalıkların klinik tedavi süreci daha iyi hale getirilebilir, giderler azaltılabilir ve kaliteli sağlık hizmetlerine erişim genişletilebilir (Wootton, 2012).

Tele-tıp teknolojisi ve gelişen giyilebilir teknolojiler ve cep telefonları yardımıyla hastaların uzaktan takibi mümkündür. Sağlıkçılar tarafından bu teknoloji kullanılarak hastalar günlük faaliyetlerini sürdürürken hastalıklarının erken teşhisi ve tanısı yapılabilmektedir. Tele-tıp teknolojisini kullanarak kalp hastalığı olan hastaların uzaktan izlenmesi ve sonucunda erken aritmi teşhisi süreci çok önemlidir. Hızlı ve doğru tanı için geliştirilmiş olan Klinik Karar Destek Sistemleri, biyolojik sinyal işleme ve makine öğrenimine dayanan bilgisayar uygulamalarıdır (Debusse ve ark., 2013). Bu uygulamalar sağlıkçıları doğru ve hızlı karar vermesine yardımcı olmak için geliştirilmiştir.

EKG sinyallerinin incelenmesinde morfolojik öznitelikler sıklıkla incelenmiştir. EKG'nin temel yapısında P, Q, R, S, T, U olarak adlandırılan noktalar sinyalimiz için önemli noktalardır. Bunlar arasında R tepe noktası sinyali incelemek için kullandığımız en önemli noktadır. Bundan dolayı genelde EKG incelemesinde öncelikle bulmayı planladığımız nokta R tepe noktasıdır. Sinyalde R tepe noktasından sonra sinyalimizin diğer önemli noktalarını, P, Q, S, T, U noktalarını bularak sinyali daha iyi tanımlayabiliriz. Bu noktaların varlığı ya da yokluğu, bulunduğu yer, özellikle QRS kompleksinin yapısı bize aritminin varlığı ve cinsi hakkında önemli bilgiler verir. Bu çalışmada farklı özelliklere odaklanılmıştır. Kullandığımız özellikler Hjorth tanımlayıcılar, sinyalin yapay ekg sinyali ile korelasyonu, içkin kip işlevinden standart sapma, gücün aktiviteye oranı ve standart sapmadan oluşmaktadır.

Elektrokardiyografi sinyallerinin incelenmesi ve aritmi analizi pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmektedir.

Ani kardiyak ölüm için riski için belirleyici olan T dalga alternansının incelendiği Barner ve ark. (2010) tarafından yapılmış çalışmada Ampirik Mod Ayırma (Empirical Mode Decomposition) tekniği ve Hjorth tanımlayıcılar kullanıldı. Gürültülü EKG verilerinde R tepe noktasını bulmak için yapılmış çalışmada De Cooman ve ark. (2014), tarafından hareketlilik (mobility) parametresi kullanıldı. Hjorth tanımlayıcılardan yararlanan başka bir çalışma Hidayat ve ark. (2015) tarafından yapıldı. Hjorth tanımlayıcıları, zaman alanı ve frekans alanı içinde ölçüldü, K ortalama kümeleme yöntemi kullanılarak kümelendi ve bu parametreler, özellik olarak işlev görebilecekleri konusunda

test edildi. Elektroensefalografi (EEG), elektromiyogram (EMG), akciğer ses işleme gibi pek çok biyolojik sinyal işleme alanlarında Hjorth tanımlayıcıların kullanımına rastlamak mümkündür.

Tele-tıp'ın kalp rahatsızlıkları alanındaki kullanımları ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur. Tele-kardiyolojiyi teknoloji ve kardiyoloji birleşmesi şeklinde özetleyebiliriz. Bu alanda yapılmış çalışmalardan biri Backman ve ark. (2010) tarafından yapılmış olan telekardiyoloji ile kalp bilgilerinin teknoloji yardımıyla bir uzmana aktarılmasının avantajları konusundaki çalışmadır. Bu konuda yapılmış çeşitli çalışmaları birleştiren ve kullanılmasının avantajlarını belirten bir başka çalışmada Hailey ve ark. (2004) tarafından yapıldı.

2. Materyal ve Metot

Elektrokardiyografi (EKG) tıp dünyasında en çok bilinen biyomedikal sinyaldir. Kalp hastalığının teşhisinde sıkça kullanılmaktadır. Özellikle aritmi teşhisinde sıkça kullanılır ve hastaya zarar verme ihtimali olmayan bir yöntemdir.

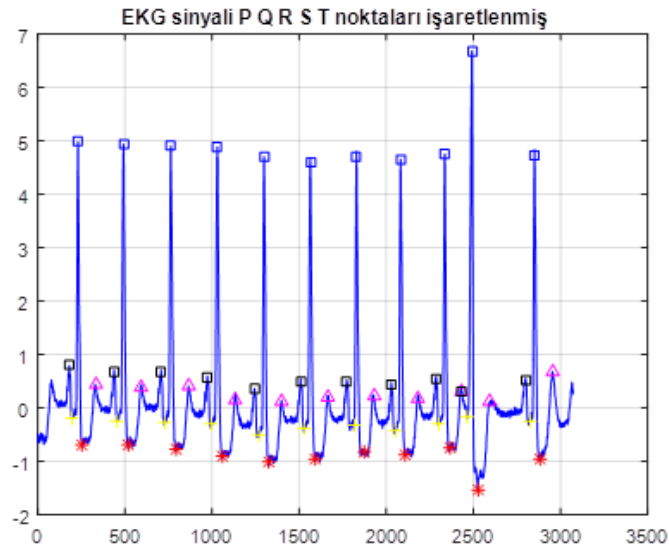
Yöntem dört aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama EKG verisinin veri tabanından alınmasıdır. İkinci aşama verinin ön işleme sürecinden geçirilmesi, üçüncü aşama veriye ait özelliklerin hesaplanmasıdır. Son aşamada ise bu özellikler kullanılarak sınıflandırma yapılır.

Bu çalışma için geniş bir veri tabanı kullanılması hedeflenmiştir ve 98260 ekg sinyalinden oluşan bir veri tabanı oluşturulmuştur. Veri tabanı benzer çalışmalarda kullanılan veri tabanlarına göre daha büyüktür. Bu sayede sonuçlar daha güvenilir ve doğru olmaktadır.

Bu çalışmada daha hızlı hesaplanabilen özellikler kullanılmıştır. Bu sayede gerçek zamanlı olarak aritmi tespiti, yani bir kalp atışı süresinde kalp atışına ait özelliklerin hesaplanabilmesi hedeflenmiştir. Kullanılan özellikler Hjorth tanımlayıcılar, sinyalin yapay ekg sinyali ile korelasyonu, içkin kip işlevinden standart sapma, gücün aktiviteye oranı ve standart sapmadan oluşmaktadır. Bu özellikleri temel alarak sınıflandırma yapan başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu özelliklerin daha kolay ve hızlı bir şekilde hesaplanabilir olması sayesinde, aritmi hızlı tespit edilebilir ve gömülü sistemlerde bile rahat çalışabilir.

2.1. Veri Tabanı

EKG verisi MIT/BIH Aritmi veri tabanından alınmıştır. Önemli noktaları belirlenmiş örnek bir sinyal Şekil 1'de verilmiştir. Veri tabanında değişik aritmi çeşitleri bulunmaktadır. Veri seti 98260 RR tepe aralığından oluşmaktadır. 29746 tanesinde aritmi tespit edilmiştir. Geri kalan 68514 RR tepe aralığından 29746 tanesi seçilerek toplam 59492 adet veri sistemde kullanılmıştır. Sonrasında her sinyal beş eşit parçaya bölünerek özellikler hesaplanmıştır.



Şekil 1. Önemli noktaları işaretlenmiş bir EKG sinyali.

2.2. Önışleme

EKG kaydının otomatik analizi için yapılacak çalışmada sınıflandırmanın daha az hata ile yapılabilmesi için öncelikle sinyalin bir ön işlemeden geçirilmesi ve sinyaldeki gürültü ve istenmeyen etkilerden arındırılması gerekmektedir. Sinyalin bu yeni halinden çeşitli özellikler seçilerek sinyalin incelenmesi ve sınıflandırılması gerekmektedir. Bu konuda pek çok araştırmacı farklı özellikler ve sınıflandırma yöntemleri kullanarak ekg kayıtlarını incelemiş, pek çok olası aritmi tespitinde kullanabilecek yöntem önermiştir. Ancak ekg sinyalleri genel bir formu olmasına rağmen kişiden kişiye oldukça önemli değişiklikler gösterme eğilimi söz konusudur. Ayrıca ekg sinyalleri her zaman çeşitli şekillerde gürültüden etkilenir. Düşük frekans gürültüleri (vücut ve elektrot arasındaki empedans değişiminden kaynaklanır), kas gürültüleri (hastanın hareketlerinden kaynaklanır), elektromanyetik gürültüleri (çevredeki cihazların elektromanyetik alanlarından kaynaklanır) ekg kaydında karşılaştığımız en önemli gürültü kaynaklarıdır. Bu nedenlerden dolayı her dalga formunu inceleyebilen ve yüksek başarıya sahip otomatik bir aritmi sınıflandırma yöntemi geliştirilmesi oldukça zordur.

Sinyalden daha iyi yararlanabilmek için MIT/BIH Aritmi veri tabanından alınan EKG verimizi ön işlemeden geçirdik. Yüksek ve düşük frekanslı gürültüleri temizlemek için yüksek ve alçak geçiren filtreler tasarlandı. Tarak (comb) filtre şebeke frekansı için kullanılmıştır. Filtrelerden geçirilen sinyalden ortalaması çıkarılır ve standart sapmaya bölünürse, sinyal özellik çıkarmaya hazır olur.

2.3. Seçilen Öznitelikler

Hjorth tanımlayıcılarını hesaplama süreci varyansa dayandığı ve basit olduğu için hesaplamalar daha hızlı yapılabilmektedir. Bu parametreler etkinlik (activity), hareketlilik (mobility), karmaşıklık (complexity veya form factor) olarak bilinir.

Etkinlik sinyal gücünü gösterir. Zaman fonksiyonun varyansı olarak ifade edilir.

Etkinlik (Activity)

$$A_x = \sigma_x^2 \quad (1)$$

Hareketlilik güç spektrumun standart sapmasının oranını veya ortalama frekansı ifade eder.

Hareketlilik (Mobility)

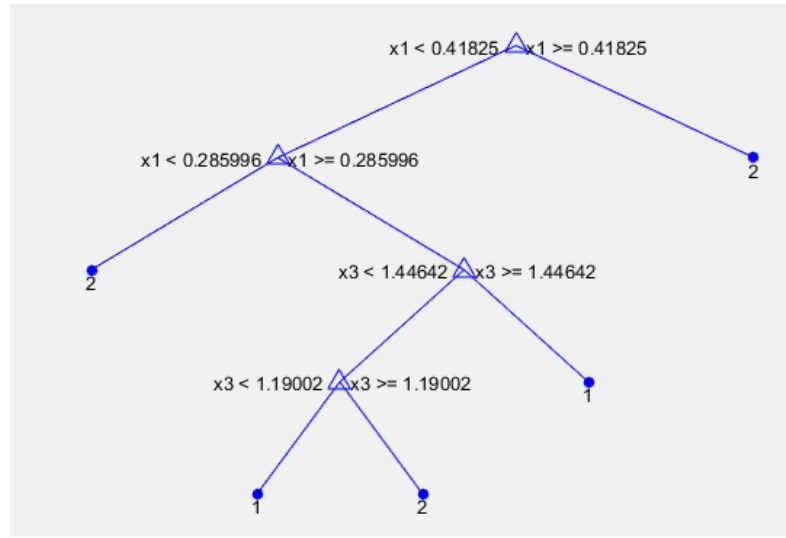
$$M_x = \sigma_{x'} / \sigma \quad (2)$$

Karmaşıklık frekanstaki değişimi gösterir. Bu parametre sinyalin saf sinüs dalgası ile benzerliğini karşılaştırır.

Karmaşıklık (Complexity, Form Factor)

$$FF = M_{x'} / M_x = (\sigma_{x''} / \sigma_x) / (\sigma_{x'} / \sigma_x) \quad (3)$$

Hjorth değişkenlerini özellik olarak kullanırsak (Activity Mobility Form factor), ve her RR aralığında sinyali parçalayarak Activity Mobility Form factor parametreleri hesaplayarak oluşturduğumuz örnek veri tablosunu kullanarak oluşturulmuş karar verme ağacı (Decision Tree) Şekil 2’de verilmiştir verilmiştir.



Şekil 2. Hjorth değişkenleri ile örnek veriler kullanılarak oluşturulmuş karar verme ağacı.

Ampirik Mod Ayırma tekniği (Empirical Mode Decomposition) veya diğer şekilde Hilbert–Huang dönüşümü sinyali içkin kip işlevlerine (intrinsic mode functions (IMF)) ayırma yoludur. Doğrusal olmayan ve durağan olmayan ve veriler için iyi çalışacak şekilde tasarlanmıştır. IMF'lerin uzunluğu orijinal sinyal ile aynı olduğundan ve sinyal zaman alanında ayrıştırıldığından değişen frekansın özelliklerini korur. Ampirik Mod Ayırma tekniği kullanarak, karmaşık veri kümeleri sonlu ve çoğu zaman az sayıda bileşene ayrılabilir. Bu bileşenler yani içkin kip işlevleri, orijinal sinyal için tam ve neredeyse dik bir temel oluşturmaktadır.

Sinyalin yapay bir EKG sinyali ile kolerasyon değeri sınıflandırmada kullandığımız bir diğer özelliktir. Kolerasyon bir ilişkiyi ifade eder ve bu ilişkinin gücünü ve yönünü belirtir. Korelasyon katsayısı hesaplanması

$$r = \frac{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})(B_{mn} - \bar{B})}{\sqrt{(\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})^2)(\sum_m \sum_n (B_{mn} - \bar{B})^2)}} \quad (4)$$

Ekg sinyal şablonu ve sinyalin ilişkisini kolerasyon değeri olarak kullanabiliriz. Sağlıklı sinyaller ve hastalıklı sinyaller için şablonlar oluşturularak, kolerasyon ile ilişkileri tanımlanmış ve özellik olarak kullanılmıştır.

Sinyal gücünün aktiviteye oranı ve standart sapma kullandığımız diğer özelliklerdir.

2.4. Sınıflandırma

Önerilen yöntemin eğitim ve test performansını ölçmek için Matlab kullanılmıştır. Veri setinin yarısı eğitim olarak diğer yarısı da test için seçilmiştir. Eğitimde 10 kat katlama (10 fold) yaklaşımı

kullanılmıştır. Sınıflandırma tiplerine göre eğitim doğruluğu ve hassaslık, özgünlük, doğruluk yüzdeleri Tablo1’de verilmiştir.

Sınıflandırma aşamasında karar ağaçları (decision trees) için maksimum bölünme sayısı basit ağaç (simple tree) için 4, orta ölçekli ağaç (medium tree) için 20, kompleks ağaç (complex tree) için 100 olarak belirlenmiştir. Karar ağaçlarında bölünme ölçütü Gini çeşitlilik indeksi olarak seçilmiştir.

Destek vektör makinelerinde (Support Vector Machines, SVM) çekirdek ölçek modu doğrusal SVM (Linear SVM), kuadratik SVM (Quadratic SVM), kübik SVM (Cubic SVM) için otomatik, Hassas Gauss SVM (Fine Gaussian SVM) için 1.6, Orta Ölçekli Gauss SVM (Medium Gaussian SVM) için 6.6, kaba Gauss SVM (Coarse Gaussian SVM) için 26 olarak belirlenmiştir. Kernel fonksiyonu Linear SVM’de doğrusal, Quadratic SVM’de kuadratik, Cubic SVM’de kübik, Fine Gaussian, Medium Gaussian, Coarse Gaussian SVM’de gauss olarak belirlenmiştir. SVM’de kutu kısıtlama düzeyi 1 olarak seçilmiştir.

En yakın komşuluk (Nearest Neighbor), için, mesafe önemi eşit seçilmiştir. Hassas KNN (Fine KNN), orta ölçekli KNN (Medium KNN) , kaba KNN (Coarse KNN), ağırlıklı KNN (Weighted KNN) için metrik mesafe öklid, kosinüs KNN (Cosine KNN) için kosinüs, kübik KNN (Cubic KNN) için minkowski olarak belirlenmiştir. Komşu sayısı Fine KNN için 1, Medium, Cosine, Cubic, Weighted KNN için 10, Coarse KNN için 100 seçilmiştir.

Grup sınıflandırmada (Ensemble classifiers) Hızlandırılmış Ağaçlar (Boosted Trees) için grup metodu AdaBoost, öğrenme tipi karar ağacı, öğrenen sayısı 30, öğrenme oranı 0.1, maksimum bölünme sayısı 20 seçilmiştir. Bağlı Ağaçlar (Bagged Trees) için grup metodu Bag, öğrenme tipi karar ağacı, öğrenen sayısı 30 seçilmiştir. Altuzay Diskriminant (Subspace Discriminant) için grup metodu altuzay, öğrenme tipi diskriminant, öğrenen sayısı 30, altuzay boyutu 22 seçilmiştir. Subspace Discriminant için grup metodu altuzay, öğrenme tipi en yakın komşu, öğrenen sayısı 30, altuzay boyutu 22 seçilmiştir. RUSBoosted Trees için grup metodu RUSBoost, öğrenme tipi karar ağacı, öğrenen sayısı 30, maksimum bölünme sayısı 20 öğrenme oranı 0.1 seçilmiştir. Discriminant Analizde düzenleme için çapraz kovaryans kullanılmıştır.

Grup sınıflandırma (Ensemble classifiers) altında geliştirilmiş ağaç (Boosted Trees), torbalı ağaçlar (Bagged Trees), altuzay ayırım (Subspace Discriminant), altuzay KNN, RUS geliştirilmiş ağaç (RUS Boosted Trees) sınıflandırma yöntemleri bulunmaktadır. Son olarak da lojistik regresyon (Logistic Regression) sınıflandırması kullanılmıştır.

Tablo 1. Sınıflandırma tiplerine göre eğitim doğruluğu ve hassaslık, özgünlük, doğruluk yüzdeleri.

Sınıflandırma	Eğitim		Test	
	Doğruluk	Doğruluk	Hassaslık	Özgünlük
Nearest Neighbor (En Yakın Komşu)				
Fine KNN	96.2±1.1	90.1±4.5	84.1±13	94.6±2.1
Medium KNN	95.7±0.8	89.3±4.9	81.2±12	97.4±0.7
Coarse KNN	94.6±1.2	86.5±3.7	77.4±11	94.6±0.5
Cosine KNN	96.0±2.6	87.3±4.6	80.1±13	94.8±4.0
Cubic KNN	95.0±2.9	89.1±4.0	85.6±4.0	92.2±4.0
Weighted KNN	92.7±5.1	87.0±5.0	81.4±12	91.0±6.1
Support Vector Machines(Destek Vektör Makineleri)				
Linear SVM	85.5±3.9	79.3±0.6	74.4±1.3	84.6±1.6
Quadratic SVM	92.5±1.6	88.2±2.9	82.6±7.6	93.2±1.9
Cubic SVM	79.5±5.6	72.4±4.9	64.1±6.1	84.8±4.2
Fine Gaussian	92.5±1.8	84.1±6.5	72.2±6.4	94.8±1.9
Medium Gaussian	95.6±2.4	89.4±2.7	78.4±5.2	95.2±2.3
Coarse Gaussian	90.0±2.1	81.4±1.6	74.6±3.9	88.4±1.8
Ensemble classifiers (Grup Sınıflandırma)				
Boosted Trees	87.2±5.2	79.1±0.9	65.2±1.8	90.0±2.0
Bagged Trees	98.8±1.4	92.6±6.1	86.8±7.9	95.6±3.7
Subspace Discriminant	79.7±2.4	72.5±2.6	66.1±4.2	80.2±5.6
Subspace KNN	81.0±4.2	73.8±3.2	62.8±6.8	86.6±2.8
RUSBoosted Trees	77.8±8.6	68.0±4.8	55.2±9	83.4±3.0
Decision Trees (Karar Ağaçları)				
Simple Tree	79.6±2.9	75.8±2.1	66.8±3.8	81.6±2.5
Medium Tree	86.3±3.4	79.9±2.3	68.2±4.2	92.4±2.8
Complex Tree	89.7±3.2	81.9±2.6	71.9±3.8	95.0±2.0
Logistic Regression (Lojistik Regresyon)				
Logistic Regression	87.9±1.9	79.9±3.0	81.5±4.8	79.1±2.5
Discriminant Analysis (Diskriminant Analiz)				
Linear Discriminant	87.4±3.2	78.1±3.4	72.5±3.2	82.1±3.9
Quadratic Discriminant	85.6±3.9	77.2±3.6	72.9±4.2	81.2±3.8

3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan çalışmada diğer çalışmalara göre daha geniş bir veri kümesinde çalışma yapılmıştır. Bu sonuçların daha gerçekçi olmasını sağlamıştır. Ancak veri miktarının daha da artırılması gerekmektedir. Ayrıca diğer çalışmalarda tek bir sınıflandırma yöntemi vurgulanırken, bu çalışmada yaygın sınıflandırma yöntemlerinin çoğu test edilmiştir. Sonuçlar umut verici seviyededir. Ancak geliştirilmesi gerekmektedir. Özellik sayısı PCA gibi bir yöntemle azaltılması performansı artırıp, çalışmanın özgünlüğünü geliştirecektir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Değişik sınıflandırma incelediğimizde grup sınıflandırma (Ensemble classifiers) altındaki torbalı ağaçları (Bagged Trees) kullandığımızda diğerlerinden daha iyi eğitim ve test başarısı elde

ettik. Ayrıca hassaslık değerinin daha iyi olduğu görüldü. Özgünlük değeri olarak en yakın komşu (Nearest Neighbor) altında orta ölçekli KNN (Medium KNN) sınıflandırma yöntemi diğerlerinden daha iyi bir değere sahip olduğu görüldü.

Genel anlamda torbalı ağaçları (Bagged Trees) sınıflandırma yöntemi başarılı bulunmuştur. Bu başarıyı özelliklerimizi geliştirerek, farklı karar verme mekanizmaları kullanarak artırmamız mümkündür. Bu çalışmada aritmi tespiti yapılmakta ama aritminin cinsi henüz tespit edilmemektedir. Bu çalışmanın aritmi tipini tespit edecek şekilde geliştirilmesi planlanmaktadır.

Tele-tıp uygulamalarında hızlı olmak önemlidir. Bu sayede erken teşhis mümkün olmakta, kalp krizi, anevrizma ve diseksiyon gibi ölümcül kalp rahatsızlıklarından ölen kişi sayısını azaltmak hedeflenmektedir. Hızlı olabilmeye en önemli aşama çabuk hesaplanabilen özellikler seçebilmektir. Bu çalışmada R tepe noktalarının hesaplanması gerekmemektedir ancak R tepe noktalarının hesaplanacağı koşulda bile RR tepe noktaları arası sinyalin özelliklerinin hesaplanması için bir saniye civarında bir süre yeterli olmaktadır. Kod üzerinde performansı artıracak düzenlemeler yaparak ve C koduna çevirerek süreyi daha da azaltmak mümkün olabilir.

Teşekkür

Yazarlar 1003 programı kapsamındaki 114E452 numaralı projeye desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Backman, W., Bendel, D., and Rakhit, R. (2010). The telecardiology revolution: improving the management of cardiac disease in primary care. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 103(11), 442-446.
- Barner, K. E., Blanco-Velasco, M., Cruz-Roldan, F., and Godino-Llorente, J. I. (2010). Nonlinear trend estimation of the ventricular repolarization segment for T-wave alternans detection. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 57(10), 2402-2412.
- De Cooman, T., Goovaerts, G., Van Huffel, S., Varon, C., and Widjaja, D. (2014, September). Heart beat detection in multimodal data using signal recognition and beat location estimation. *In Computing in Cardiology Conference (CinC)*, 2014 (pp. 257-260). IEEE.
- Debuse, J., Lawley, M., and Shibl, R. (2013). Factors influencing decision support system acceptance. *Decision Support Systems*, 54(2), 953-961.
- Hailey, D., Ohinmaa, A., and Roine, R. (2004). Published evidence on the success of telecardiology: a mixed record. *Journal of telemedicine and telecare*, 10(1_suppl), 36-38.
- Hidayat, R., Nugroho, H. A., and Rizal, A. (2015, August). Determining lung sound characterization using Hjorth descriptor. *In Control, Electronics, Renewable Energy and Communications (ICCEREC)*, 2015 International Conference on (pp. 54-57). IEEE.
- Wootton, R. (2012). Twenty years of telemedicine in chronic disease management—an evidence synthesis. *Journal of telemedicine and telecare*, 18(4), 211-220.

Elastaz Aktivitesine Giresun Yöresindeki Bazı Yenilebilir Bitkilerin Farklı Çözücülerdeki Ekstrelerinin İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi

Bahar BİLGİN SÖKMEN^{1*}, Yasemin SAĞKAL¹

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, TÜRKİYE

*Sorumlu Yazar: bahar.sokmen@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 09.05.2017

Kabul Tarihi: 12.09.2017

Özet

Elastazlar (E.C. 3.4.21.36), bağ dokunun önemli bir proteini olan elastini ayırma özelliğine sahip bir grup serin proteazlardır. Bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen 15 çeşit yenilebilir bitkinin farklı çözücülerdeki ekstrelerinin, elastaz enzim aktivitesi üzerindeki inhibitör etkisi incelendi. Bu amaçla, su, metil alkol ve etil asetat ile hazırlanan ekstrelerinin elastaz aktivitesi üzerine inhibitör etkileri spektrofotometrik olarak analiz edildi. Bu bitkiler arasında, kara lahananın (*Brassica oleracea*) sulu ekstrelerinin ($IC_{50} = 0,0002 \pm 0,0001 \mu\text{g/mL}$), söğüt otunun (*Polygonum lapathifolium*) metil alkollü ekstrelerinin ($IC_{50} = 0,0003 \pm 0,0002 \mu\text{g/mL}$) ve mendeğin (*Aegopodium podagraria*) etil asetatlı ekstrelerinin ($IC_{50} = 0,0007 \pm 0,0001 \mu\text{g/mL}$) elastaz enzimine karşı en yüksek inhibitör etkisine sahip olduğu bulundu. Analizlerin sonucunda, bitki ekstrelerinin elastaz üzerinde farklı inhibitör etkilerine sahip oldukları belirlendi. Çalışmada elde edilen sonuçlar, çalışılan bitkilerin alternatif bir anti-elastaz kaynağı olarak kullanılabileceğini açıkça göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Elastaz, Enzim, Enzim İnhibisyonu, İnhibitör, Bitki.

Investigation of the Inhibition Effects of Extracts in Different Solvents of Some Edible Plants in the Region of Giresun on Elastase Activity

Abstract

Elastases (Porcine pancreatic elastase, E.C. 3.4.21.36) are a group of serine proteases which possess the ability to cleave the important connective tissue protein elastin. In this study, inhibitory effects on elastase activity of the extracts in different solvents of 15 kinds of edible plants growing in Giresun province were investigated. For this purpose, inhibitory effects on elastase activity of the plants extracts which prepared with water, methyl alcohol and ethyl acetate were analysed spectrophotometrically. Among the plants, water extract of *Brassica oleracea* ($IC_{50} = 0.0002 \pm 0.0001 \mu\text{g/mL}$); methyl alcohol extract of *Polygonum lapathifolium* ($IC_{50} = 0.0003 \pm 0.0002 \mu\text{g/mL}$) and ethyl acetate extract of *Aegopodium podagraria* ($IC_{50} = 0.0007 \pm 0.0001 \mu\text{g/mL}$) were found that they are the highest inhibitory effect against elastase enzyme. As a result of analysis, it was determined that the plant extracts showed different inhibitory effects on elastase. The data acquired in this study clearly shows that studied plants might be utilised as an alternative anti-elastase source.

Key Words: Elastase, Enzyme, Enzyme Inhibition, Inhibitory, Plant.

1. Giriş

Elastazlar (E.C. 3.4.21.36), bağ dokunun önemli bir proteini olan elastini ayırma özelliğine sahip bir grup serin proteaz enzimleridir (Antonicelli ve ark., 2007). Yanısıra, elastazların romatoid artrit (kireçlenme), akciğer amfizemi ve kronik enflamatuvar gibi hastalıklara sebep olduğu bilinmektedir (Robert, 2001). Elastin, bağ dokuya esneklik sağlayan bir ekstrasellüler matriks proteini olup; bu elastik lif formları cildin dermis ve cilt elastikiyetini etkilemektedir (Nar ve ark., 2001; Daamen, 2007). Pankreatik elastaz, özellikle akut pankreatit ya da pankreas kanseri gibi pankreas hastalıklarının durumlarını yansıtırken (Partelli ve ark., 2012); nötrofil elastaz (NE), çeşitli enflamatuvar hastalık durumlarında artmaktadır (Vandivier ve ark., 2002). Bu nedenle elastaz enziminin inhibisyonu, klinik ve kozmetik endüstrileri açısından gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır.

Geleneksel halk ilaçları, yıllarca nesilden nesile aktarılarak varlığını devam ettiren ve halk arasında çeşitli hastalıkların tedavisinde yararlanılan doğal kaynaklı ilaçlardır. Bitkilerin yapısında bulunan kimyasal maddeler, sentez edilen kimyasal maddelere göre daha az yan etkilere sahip oldukları ve maliyetlerinin düşük olması gibi nedenlerle, bitkilere ve bitki ekstrelerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu nedenlerden ötürü, bitkilerden ve bitkisel kaynaklı olan birçok üründen izole edilen kimyasal maddeler, çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Buna paralel olarak bu kullanımların bilimsel dayanağının olup olmadığının araştırılması da önem kazanmaktadır (Dinç, 2009). Bu çalışmada, Giresun İli'nin bazı yöresel bitkilerinin anti-elastaz inhibisyon aktiviteleri incelendi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki Ekstrelerinin Hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan kara lahana, kara lahana çiçeği, sakarca, diken ucu, kaldirik, kuzu kulağı, çalı çileği, hoşuran, ısırgan, ezeltire, pazı, mendek, gücükdene, söğüt otu ve yayla pancarı bitkileri, Giresun yöresindeki bazı köylerden ve semt pazarlarından mevsiminde temin edilip bol suyla yıkandı, destile sudan geçirildi ve serin bir yerde kurutuldu. Kurutulan bitkilerin sulu, metil alkollü ve etil asetatlı olmak üzere farklı polariteye sahip çözücülerdeki ekstreleri hazırlandı.

2.2. Sulu Ekstrelerin Hazırlanması

Bitkiler kurutulup toz haline getirildikten sonra her bir bitkiden 10'ar g tartılıp cam balona konularak üzerine 100 mL destile su ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat reflüks edildi. Elde edilen karışım soğutulduktan sonra mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür ve rota evaporatörde düşük basınç altında su tamamen karışımdan uzaklaştırıldı. Elde edilen her bitki ekstresi anti-elastaz aktivitesi tayini yapılmaya kadar +4 °C'de muhafaza edildi.

2.3. Metil Alkol ve Etil Asetat Ekstrelerinin Hazırlanması

10 g kuru bitki tartıldı. Sokslet kartuşuna konularak sokslet aparatına yerleştirildi. Sokslet balonuna 100 mL % 99'luk metil alkol ilave edilip 8 saat reflüks edildi. Elde edilen karışım soğutuldu ve rota evaporatöre yerleştirilerek düşük basınç altında metil alkol karışımdan uzaklaştırıldı. Aynı işlem etil asetat için de gerçekleştirildi. Elde edilen tüm bitki ekstraktları anti-elastaz aktivitesi tayini yapılmaya kadar +4 °C'de muhafaza edildi.

2.4. Anti-Elastaz Enzim Aktivite Tayini

Elastaz inhibitör aktivitesi Moon ve arkadaşlarının (2010) yöntemine göre spektrofotometrik olarak tayin edildi (Moon ve ark., 2010). DMSO ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan her bitki ekstresinden 50 µL alındı. Üzerine 0,2 M pH'sı 7,8 olan Tris-HCl tampon çözeltisinden 900 µL ilave edildi. Kontrol çözeltisine 100 µL enzim; kör için ise enzim yerine aynı miktarda destile su eklendi. Kör, kontrol ve numune çözeltileri 15 dakika 37 °C'de inkübe edildi. İlk inkübasyondan sonra bütün tüplere 5 mM 50 µL *N*-süksinil-ala-ala-ala-p-nitroanilit (STANA) ilave edildi ve 37 °C'de 30 dakika tekrar inkübasyon yapıldı. Kontrol ve numune çözeltilerinin spektrofotometrede 410 nm'de köre karşı absorbans değerleri okundu. Deneysel 3 kez tekrarlandı ve ortalaması alındı. Hazırlanan bitki ekstraktlarının ve standart maddenin anti-elastaz inhibisyon aktivitesi aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$\% \text{İnhibisyon} = [(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}})/A_{\text{kontrol}}] * 100 \quad (1)$$

A_{kontrol}: Kontrol çözeltisinin 410 nm'de köre karşı absorbans değeri.

A_{örnek}: Örnek çözeltisinin 410 nm'de köre karşı absorbans değeri.

Elastaz enziminin IC₅₀ değeri, absise konsantrasyon, ordinata % elastaz inhibisyon verilerinin uygulanması ile çizilen eğrinin lineer kesiminden elde edilen regresyon denkleminde hesaplandı.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada Giresun yöresinde yetişen yenilebilir bitkilerin farklı çözücülerdeki ekstralarının anti-elastaz enzim aktiviteleri incelendi. Bitkilerin sulu, etil asetatlı ve metil alkollü ekstralarının farklı konsantrasyonları için hesaplanan inhibisyon değerleri ve konsantrasyon - % elastaz inhibisyon grafikleri yardımı ile belirlenen IC₅₀ değerleri Tablo 1- Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde; bitkilerin sulu ekstralarının, elastaz üzerindeki inhibisyon aktivitelerinin büyükten küçüğe sırasıyla kara lahana, ezeltre, kuzu kulağı, ısırgan, diken ucu, sakarca, çalı çileği, kaldirik, hoşuran, mendek, gücükdene, pazı, kara lahana çiçeği, yayla pancarı ve söğüt otu olarak sıralandığı görülmektedir. Sulu ekstraların arasında IC₅₀ değerinin en düşük olması nedeniyle elastazı en yüksek oranda inhibe eden ekstrenin kara lahana ekstresi (IC₅₀ = 0,0002 ± 0,0001 µg/mL) olduğu görülmektedir. Bitkilerin metil alkollü ekstralarının elastaz üzerindeki inhibisyon aktivitelerinin büyükten küçüğe sırasıyla söğüt otu, gücükdene, çalı çileği, kara lahana, mendek, sakarca, kuzu kulağı, pazı, ısırgan, hoşuran, diken ucu, yayla pancarı, kara lahana çiçeği, kaldirik ve ezeltre olarak sıralandığı görülmektedir (Tablo 2). Metil alkollü ekstraların arasında elastazı en yüksek oranda inhibe eden ekstrenin söğüt otu ekstresi (IC₅₀ = 0,0003 ± 0,0002 µg/mL) olduğu görülmektedir. Bitkilerin etil asetatlı ekstralarının elastaz üzerindeki inhibisyon aktivitelerinin büyükten küçüğe sırasıyla mendek, kaldirik, sakarca, kuzu kulağı, yayla pancarı, hoşuran, ezeltre, pazı, söğüt otu, kara lahana, karalahana çiçeği, gücükdene, diken ucu, ısırgan ve çalı çileği olarak sıralandığı görülmektedir. Etil asetatlı ekstraların arasında elastazı en yüksek oranda inhibe eden ekstrenin mendek ekstresi (IC₅₀ = 0,0007 ± 0,0001 µg/mL) olduğu görülmektedir (Tablo 3).

İnsanlar çok eski dönemlerden beri bitkileri gıda olarak, boya elde etmek, süs bitkisi ve tedavi amacıyla kullanmışlardır. Bu bitkilerin halk hekimliğindeki kullanımı antik çağdan itibaren devamlı bir artış göstermektedir (Koca ve ark., 2011). Özellikle son yıllarda, çoğu insan sentetik ilaçların yan etkilerinden dolayı bitkisel tedaviye yönelmiştir. Günümüzde Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) incelemelerine göre, tedavi amacıyla kullanılan tıbbi bitkilerin sayısı yaklaşık olarak 20.000'dir (Kalaycıoğlu ve Öner, 1994).

Yenilebilir bitkiler, çeşitli biyolojik aktivite gösteren flavonoidler, vitaminler, terpenoidler alkaloidler, organosülfürler, pigmentler ve diğer fenolik bileşikler gibi fitokimyasallar açısından zengindirler (Matsubara ve ark., 2003) ve yüksek antioksidan aktiviteye sahip bileşikler içermektedirler (Ho ve ark., 1994). Antikarsinojenik, antiaging, antimutajenik gibi pekçok biyolojik fonksiyon, bu antioksidan bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Nishina ve ark., 1991). Terpenoidler, flavonoidler ve fenolik bileşenlerin anti-elastaz aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Lee ve ark., 2001). Böylece, yenilebilir bitkilerin elastaz kontrolü için bir kaynak olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen bitkilerin elastaz inhibitörü olup olmadığı araştırıldı.

Tablo 1. Bitkilerin Sulu Ekstrelerinin Elastaz Enzimi Üzerindeki % Elastaz İnhibisyonu ve IC₅₀ Değerleri

Bitki Adı	Konsantrasyon (µg/mL)	% İnhibisyon*	IC ₅₀ Değeri (µg/mL)*
Çalı Çileği	1x10 ⁻⁶	17,03 ± 4,20	0,0078 ± 0,002
	1x10 ⁻⁵	18,55 ± 2,67	
	1x10 ⁻⁴	21,46 ± 1,63	
	1x10 ⁻³	23,11 ± 1,75	
Kuzu Kulağı	1x10 ⁻⁶	38,80 ± 13,61	0,0030 ± 0,003
	1x10 ⁻⁵	39,67 ± 13,66	
	1x10 ⁻⁴	40,76 ± 14,04	
	1x10 ⁻³	42,23 ± 12,59	
Yayla Pancarı	1x10 ⁻¹	36,14 ± 4,52	12,8420 ± 2,210
	1	38,06 ± 5,57	
	10	39,52 ± 6,	
	1x10 ⁻⁶	37,44 ± 14,54	
Diken Ucu	1x10 ⁻⁵	38,32 ± 14,91	0,0043 ± 0,006
	1x10 ⁻⁴	39,58 ± 15,82	
	1x10 ⁻³	41,64 ± 16,11	
	1x10 ⁻⁶	41,91 ± 1,16	
Kara Lahana	1x10 ⁻⁵	45,32 ± 4,04	0,0002 ± 0,0001
	1x10 ⁻⁴	46,69 ± 4,03	
	1x10 ⁻⁴	39,42 ± 11,51	
	1x10 ⁻³	42,30 ± 10,89	
Mendek	1x10 ⁻²	43,76 ± 11,60	0,1158 ± 0,031
	1x10 ⁻¹	44,81 ± 12,190	
	1x10 ⁻⁶	30,10 ± 4,10	
	1x10 ⁻⁵	31,65 ± 3,33	
Sakarca	1x10 ⁻⁴	33,19 ± 2,56	0,0044 ± 0,0008
	1x10 ⁻³	35,53 ± 3,50	
	1x10 ⁻⁵	36,49 ± 0,38	
	1x10 ⁻⁴	37,57 ± 0,38	
Kaldirik	1x10 ⁻³	38,65 ± 0,38	0,0500 ± 0,0161
	1x10 ⁻²	40,00 ± 0,76	
	1x10 ⁻²	24,73 ± 2,57	
	1x10 ⁻¹	25,46 ± 2,57	
Söğüt Otu	1	31,09 ± 0,2514	14,6300 ± 0,218
	10	34,18 ± 0,51	
	1x10 ⁻⁶	36,09 ± 1,85	
	1x10 ⁻⁵	38,26 ± 1,23	
Isırgan	1x10 ⁻⁴	39,57 ± 0,62	0,0034 ± 0,002
	1x10 ⁻³	42,18 ± 1,85	
	1x10 ⁻⁵	39,70 ± 0,23	
	1x10 ⁻⁴	40,26 ± 0,47	
Hoşuran	1x10 ⁻³	40,49 ± 0,47	0,1033 ± 0,012
	1x10 ⁻²	41,09 ± 0,23	
	1x10 ⁻³	17,10 ± 2,28	
	1x10 ⁻²	19,68 ± 0,46	
Pazı	1x10 ⁻¹	20,97 ± 0,46	2,2466 ± 0,046
	1	22,26 ± 0,45	
	1x10 ⁻⁶	38,23 ± 15,11	
	1x10 ⁻⁵	38,89 ± 15,20	
Ezeltere	1x10 ⁻⁴	39,55 ± 15,29	0,0013 ± 0,004
	1x10 ⁻³	40,70 ± 15,21	
	1x10 ⁻⁴	37,07 ± 16,72	
	1x10 ⁻³	37,75 ± 17,02	
Güçükdene	1x10 ⁻²	38,87 ± 17,93	0,4863 ± 0,684
	1x10 ⁻¹	40,04 ± 16,89	

*Değerler üç deneyin ortalamasıdır ± standart sapma.

Tablo 2. Bitkilerin Metil alkol Ekstrelerinin Elastaz Enzimi Üzerindeki % Elastaz İnhibisyonu ve IC₅₀ Değerleri

Bitki Adı	Konsantrasyon (µg/mL)	% İnhibisyon*	IC ₅₀ Değeri (µg/mL)*
Çalı Çileği	1x10 ⁻⁶	21,81 ± 10,96	0,0015 ± 0,00019
	1x10 ⁻⁵	22,64 ± 11,02	
	1x10 ⁻⁴	23,86 ± 10,53	
Kuzu Kulağı	1x10 ⁻⁶	34,10 ± 16,41	0,0065 ± 0,006
	1x10 ⁻⁵	35,20 ± 16,78	
	1x10 ⁻⁴	36,26 ± 15,92	
	1x10 ⁻³	36,90 ± 15,65	
Yayla Pancarı	1x10 ⁻⁴	33,93 ± 3,88	0,5165 ± 0,488
	1x10 ⁻³	37,43 ± 5,52	
	1x10 ⁻²	39,06 ± 6,99	
	1x10 ⁻¹	40,19 ± 7,75	
Diken Ucu	1x10 ⁻⁴	35,48 ± 18,92	0,3972 ± 0,531
	1x10 ⁻³	36,39 ± 18,71	
	1x10 ⁻²	38,54 ± 17,29	
Kara Lahana	1x10 ⁻¹	38,99 ± 17,18	0,0015 ± 0,002
	1x10 ⁻⁶	30,68 ± 25,39	
	1x10 ⁻⁵	31,25 ± 25,55	
Mendek	1x10 ⁻⁴	32,39 ± 25,87	0,0045 ± 0,0002
	1x10 ⁻⁶	37,16 ± 4,30	
	1x10 ⁻⁵	38,85 ± 4,67	
	1x10 ⁻⁴	40,06 ± 4,36	
Sakarca	1x10 ⁻³	41,01 ± 3,71	0,0061 ± 0,001
	1x10 ⁻⁶	27,10 ± 0,14	
	1x10 ⁻⁵	28,44 ± 0,62	
Kara Lahana Çiçeği	1x10 ⁻⁴	29,65 ± 0,50	0,9189 ± 0,113
	1x10 ⁻³	31,69 ± 0,44	
	1x10 ⁻³	41,39 ± 0,40	
	1x10 ⁻²	43,33 ± 1,57	
Kaldirik	1x10 ⁻¹	46,39 ± 5,11	1,8671 ± 9,962
	1	50,28 ± 0,39	
	1x10 ⁻³	13,13 ± 0,88	
	1x10 ⁻²	14,69 ± 0,45	
Söğüt Otu	1x10 ⁻¹	15,94 ± 0,45	0,0003 ± 0,0002
	1x10 ⁻⁶	29,44 ± 0,57	
	1x10 ⁻⁵	31,86 ± 0,57	
Isırgan	1x10 ⁻⁴	35,89 ± 2,85	0,0994±0,0008
	1x10 ⁻²	48,30 ± 0,80	
	1x10 ⁻¹	0,285 ± 0,40	
Hoşuran	1	51,42 ± 0,40	0,1007±0,002
	1x10 ⁻²	47,69 ± 0,70	
	1x10 ⁻¹	49,67 ± 1,17	
Pazı	1	50,33 ± 0,70	0,0594±0,015
	10	51,32 ± 0,70	
	1x10 ⁻⁶	20,00 ± 2,22	
	1x10 ⁻⁵	25,10 ± 0,56	
Ezeltere	1x10 ⁻⁴	27,45 ± 0,55	3,2758±0,918
	1x10 ⁻³	28,04 ± 0,28	
	1x10 ⁻³	32,95 ± 19,50	
	1x10 ⁻²	35,53 ± 16,37	
Gücükdene	1x10 ⁻¹	38,59 ± 13,07	0,0005±0,0001
	1	39,07 ± 12,91	
	1x10 ⁻⁶	30,88 ± 0,57	
	1x10 ⁻⁵	34,29 ± 1,35	
	1x10 ⁻⁴	35,64 ± 1,92	

*Değerler üç deneyin ortalamasıdır ± standart sapma.

Tablo 3. Bitkilerin Etil Asetat Ekstrelerinin Elastaz Enzimi Üzerindeki % Elastaz İnhibisyonu ve IC₅₀ Değerleri

Bitki Adı	Konsantrasyon (µg/mL)	% İnhibisyon*	IC ₅₀ Değeri (µg/mL)*
Çalı Çileği	1x10 ⁻³	19,12 ± 4,94	6,6014 ± 1,042
	1x10 ⁻²	22,55 ± 8,68	
	1x10 ⁻¹	24,16 ± 7,64	
Kuzu Kulağı	1	25,76 ± 6,60	0,0055 ± 0,006
	1x10 ⁻⁶	33,76 ± 19,45	
	1x10 ⁻⁵	35,88 ± 17,41	
	1x10 ⁻⁴	36,52 ± 17,47	
Yayla Pancarı	1x10 ⁻³	37,39 ± 17,52	0,0079 ± 0,006
	1x10 ⁻⁶	30,78 ± 3,61	
	1x10 ⁻⁵	33,58 ± 6,72	
	1x10 ⁻⁴	34,84 ± 6,84	
Diken Ucu	1x10 ⁻³	35,30 ± 6,65	3,2614 ± 4,375
	1x10 ⁻³	37,45 ± 14,55	
	1x10 ⁻²	38,51 ± 15,17	
	1x10 ⁻¹	41,07 ± 15,03	
Kara Lahana	1	42,07 ± 14,97	0,4313 ± 0,551
	1x10 ⁻⁴	27,61 ± 28,76	
	1x10 ⁻³	28,98 ± 28,76	
	1x10 ⁻²	29,55 ± 28,93	
Mendek	1x10 ⁻¹	32,28 ± 27,04	0,0007 ± 0,0001
	1x10 ⁻⁶	47,24 ± 0,45	
	1x10 ⁻⁵	48,44 ± 0,13	
	1x10 ⁻⁴	49,39 ± 0,52	
Sakarca	1x10 ⁻³	50,60 ± 0,52	0,0042 ± 0,001
	1x10 ⁻⁵	38,00 ± 4,24	
	1x10 ⁻⁴	39,34 ± 4,72	
	1x10 ⁻³	41,18 ± 4,49	
Kara Lahana Çiçeği	1x10 ⁻³	40,24 ± 1,70	1,2197 ± 0,543
	1x10 ⁻²	44,59 ± 1,06	
	1x10 ⁻¹	46,10 ± 0,22	
	1	49,01 ± 2,89	
Kaldirik	1x10 ⁻⁶	15,62 ± 1,77	0,0032 ± 0,001
	1x10 ⁻⁵	18,13 ± 0,89	
	1x10 ⁻⁴	21,25 ± 1,77	
	1x10 ⁻³	28,75 ± 3,54	
Söğüt Otu	1x10 ⁻³	19,40 ± 0,77	0,3381 ± 0,050
	1x10 ⁻²	22,37 ± 3,35	
	1x10 ⁻¹	29,09 ± 2,57	
	1x10 ⁻²	38,26 ± 1,23	
Isırgan	1x10 ⁻¹	40,40 ± 0,62	3,4764 ± 0,310
	1	42,18 ± 0,62	
	1x10 ⁻⁵	36,69 ± 0,57	
	1x10 ⁻⁴	38,31 ± 0,57	
Hoşuran	1x10 ⁻³	39,92 ± 0,57	0,0401 ± 0,013
	1x10 ⁻²	41,13 ± 1,14	
	1x10 ⁻⁵	22,58 ± 0,91	
	1x10 ⁻⁴	23,23 ± 0,91	
Pazı	1x10 ⁻³	24,19 ± 1,37	0,1333 ± 0,002
	1x10 ⁻²	25,17 ± 0,91	
	1x10 ⁻⁴	33,06 ± 16,27	
	1x10 ⁻³	36,01 ± 18,75	
Ezeltere	1x10 ⁻²	36,68 ± 18,84	0,1081 ± 0,140
	1x10 ⁻²	30,08 ± 4,82	
	1x10 ⁻²	30,08 ± 4,82	
Gücükdene	1x10 ⁻¹	41,55 ± 20,37	1,3020 ± 0,719
	1	45,31 ± 25,010	

*Değerler üç deneyin ortalamasıdır ± standart sapma.

Sonuç olarak, çalışmamızda kullandığımız 15 bitkinin sulu, metil alkolü ve etil asetatlı ekstrelerinin tümünde elastaz inhibitör etkisi saptanmıştır. Bunlardan sulu bitki ekstrelerinden kara lahana, ezeltire, kuzu kulağı ve ısırgan; metil alkollü ekstrelerinden söğüt otu, gücükdene, çalı çileği, kara lahana ve mendek; etil asetatlı ekstrelerinden mendek, kaldirik, sakarca ve kuzu kulağının elastaz inhibitör etkisi diğer bitkilere göre daha yüksek oranda bulundu.

Elastaz inhibisyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada, *Epilobium angustifolium* yapraklarının sulu ekstresinde elastaz inhibisyon aktivitesi incelenmiş ve bitkinin iyi bir elastaz inhibitörü ($IC_{50} = 42,72 \pm 2,38 \mu\text{g/mL}$) olduğu bildirilmiştir (Onar ve ar., 2012). Diğer bir çalışmada, Yemen yöresinde bulunan *Pavetta longiflora*, *Ceropegia rupicola*, *Aspilia helianthoides*, *Kniphofia sumarae* ve *Plectranthus cf. barbatus* bitkilerinin diklorometan, metil alkol ve sulu ekstrelerinde elastaz inhibisyon aktivitesi incelenmiş ve *Aspilia helianthoides* bitkisinin en yüksek anti-elastaz aktivitesine ($IC_{50} = 0,4 \mu\text{g/mL}$) sahip olduğu bulunmuştur (Alasbahi ve ark., 2008). Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada *Callistemon lanceolatus* bitkisinin etil alkol ekstresinde elastaz inhibisyon aktivitesi incelenmiş ve bitkinin iyi bir elastaz inhibitörü ($IC_{50} = 20,2 \mu\text{g/mL}$) olduğu bulunmuştur (Kim ve ark., 2009). Masuda ve arkadaşları'nın yürüttüğü bir çalışmada ise, *Morinda citrifolia* bitkisinin meyve, yaprak ve tohumlarından ayrı ayrı hazırlanan etil alkollü ekstrelerinde elastaz inhibisyon aktivitesi incelenmiş ve bu bitkinin meyvesinin daha yüksek elastaz inhibisyon aktivitesi ($IC_{50} = 12 \mu\text{g/mL}$) gösterdiği bulunmuştur (Masuda ve arkadaşları (2009).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan literatür araştırmalarından farklı bitkilerin anti-elastaz aktiviteleri üzerine çalışmalar yapılmış olup, Giresun yöresinde yetişen bitkilerin elastaz inhibisyonu ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmamızda, yüksek elastaz inhibitör etkisi gösteren karalahana, söğüt otu ve mendeğin elastaz inhibitörü olarak kırışıklık gidermede, cilt beyazlatmada, kuru cilt ve deri kanseri gibi rahatsızlıklarda fitoterapotik ajan olarak kozmetik sektöründe bitkisel ilaç olarak kullanımının uygun olacağı ileri sürülebilir. Bu bitkilerin etken maddelerinin izole edilerek yapı tayinlerinin yapılması ve bu maddelerin enzim inhibisyonlarının *in vivo* deneylerle de kanıtlanması için daha ileri düzeyde çalışmalara gereksinim vardır. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara göre, çalışmada en yüksek inhibitör aktivitesine sahip bitki ekstrelerinin yaşlanma karşıtı kozmetiklere aday olabileceği düşünülmektedir.

Tesekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FEN-BAP-C-160512-09 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Alasbahi, R. and Melzig, M. (2008). The *in vitro* Inhibition of Human Neutrophil Elastase Activity by some Yemeni Medicinal Plants. 2008. *Scienta Pharmaceutica*, 76, 471-483.
- Antonicelli, F., Bellon, G., Debelle, L. and Horneback, W. (2007). Elastin-elastases and inflamm-aging. *Current Topics in Developmental Biology*, 79, 99-155.
- Daamen, W. F., Verkamp, J. H., Van Hest, J. C. M. and Kuppevelt, T. H. (2007). Elastinas a biomaterial for tissue engineering. *Biomaterials*, 28, 4378-4398.
- Dinç, Y. (2009). *Üreaz Enziminin Bazı Tıbbi Bitkiler Tarafından İnhibisyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ho, C. T., Ferraro, T., Chen, Q., Rosen, R. T. and Huang M. T. (1994). Phytochemicals in Teas and Rosemary and Their Cancer-Preventive Properties. Food Phytochemicals for Cancer Prevention. II. Tea, Spices and Herbs. (Eds) Ho, C.-T., Osawa, T., Huang, M. T., Rosen, R. T. ACS Symposium Series 547. Washington DC, American Chemical Society, 2-19.
- Kalaycıoğlu, A., Öner, C. (1994). Bazı Bitki Ekstraktlarının Antimutajenik Etkilerinin Amest-salmonella Test Sistemi İle Araştırılması. *The Turkish Journal of Botany*, 18, 117-122.
- Kim, J. H., Byun, J. C., Bandi, A. K. R., Hyun, C. G. and Lee, N. H. (2009). Compounds with Elastase Inhibition and Free Radical Scavenging Activities from *Callistemon lanceolatus*. *Journal of Medicinal Plants Research*, 3, 914-920.
- Koca, İ., Hasbay, İ. ve Bostancı, Ş. (2011, Ekim). Samsun ve Çevresinde Sebze Olarak Kullanılan Bazı Yabani Bitkiler ve Tüketim Şekilleri. *Samsun Sempozyumu*, Samsun.
- Lee, K. K., Choy, J. J., Park, E. J. and Choisy, J. D. (2001). Anti-Elastase and Anti-Hyaluronidase of Phenolic Substance from Areca Catechu as A New Anti-Ageing Agent. *International Journal of Cosmetic Science*, 23, 341-346.
- Masuda, M., Murata, K., Fukuhama, A., Naruto, S., Fujita, T., Uwaya, A., Isami, F. and Matsuda, H. (2009). Inhibitory Effects of Constituents of *Morinda citrifolia* Seeds on Elastase and Tyrosinase. *Journal of Natural Medicines*, 63, 267-273.
- Matsubara, S., Shibata, H., Ishikawa, F., Yokokura, T., Takahashi, M., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2003). Suppression of *Helicobacter pylori* induced gastritis by green tea extract in mongolian gerbils. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 310, 715-719.
- Moon, J.Y., Yim, E.Y., Song, G., Lee, N.H. and Hyun, C.G. 2010. Screening of elastase and tyrosinase inhibitory activity from Jeju Island plants. *Eur Asian Journal of Bio Sciences*, 4, 41-53.
- Nar, H., Werle, K., Bauer, M. M. T., Dollinger, H. and Jung, B. (2001). Crystal structure of human macrophage elastase (MMP-12) in complex with a hydroxamic acid inhibitor. *Journal of Molecular Biology* 312, 743 -751.
- Nishina, A., Kubota, K., Kameoka, H. and Osawa, T. (1991). Antioxidizing Component, Musizin, in *Rumex Japonicus* Houtt. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68, 735-739.
- Onar, H.C., Yusufoglu, A., Türker, G. ve Yanardağ, R. (2012). Elastase, tyrosinase and lipoxygenase inhibition and antioxidant activity of an aqueous extract from *Epilobium angustifolium* L. leaves. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6, 716-726.
- Partelli, S., Frulloni, L., Minniti, C., Bassi, C., Barugola, G., Onofrio, M., Stefano, C. and Falconi, M. (2012). Faecal elastase-1 is an independent predictor of survival in advanced pancreatic cancer. *Digestive and Liver Disease*, 44, 945-951.
- Robert, L. (2001). Extracellular matrix and aging: a review of mechanisms and interventions. *Cosmet Toiletries Magazine*, 116, 61-70.
- Vandivier, R. W., Fadok, V. A., Hoffmann, P. R., Bratton, D. L., Penvari, C. and Brown, K. K. (2002). Elastase-mediated phosphatidylserine receptor cleavage impairs apoptotic cell clearance in cystic fibrosis and bronchiectasis. *Journal of Clinical Investigation* 109, 661-70.

Yağmur Hendeklerinin Kapasite ve Maliyet Hesapları

Uğur ÜNAL¹, Dilek Eren AKYÜZ^{1*}

¹İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye

Geliş Tarihi: 29.06.2017

Kabul Tarihi: 24.11.2017

*Sorumlu Yazar: dilek.akyuz@istanbul.edu.tr

Özet

Suya duyarlı şehirlerde kullanılan yeşil altyapı sistemleri; şehirleşmenin ve nüfus artışının olumsuz etkilerini azaltmak, yağıştan daha fazla yararlanmak için inşa edilirler. Bu sistemlerden biri olan yağmur hendekleri; yağıştan maksimum şekilde faydalanmak, yağmur suyunu arıtmak ve sızmayı arttırmak için tercih edilirler. Bu çalışmada; yağmur hendeklerinin sürdürülebilirliğe sağladığı katkılardan dolayı ülkemizdeki kullanımlarının yaygınlaştırılması ve yeni yönetmeliğin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple yağmur hendeklerinin kapasite hesapları, tasarım parametreleri, yağmur hendeklerinin inşaat ve bakım maliyetleri detaylı bir şekilde açıklanarak İstanbul ili Göztepe bölgesi için yağmur hendeği kapasite hesabı yapılmıştır. Yapılan hesaplarda uluslararası literatürde ve 23 Haziran 2017 tarihinde yayınlanan yağmur suyu toplama, depolama ve deşarj sistemleri hakkında yönetmelikte belirtilen yöntemler kullanılarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu yönetmelik çoğunlukla geleneksel sistemlere (borulu altyapı sistemleri ve beton kanallar gibi) yönelik olarak hazırlanmış, yağmur hendekleri gibi sürdürülebilir sistemlere yeterince yer verilmemiştir. Böylece bu çalışmada yönetmelikte bulunmayan hesaplar ve tasarım kriterleri detaylı şekilde açıklanarak sürdürülebilir sistemlerin yaygınlaştırılmasına katkı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yağmur hendeği, Kapasite hesabı, Maliyet hesabı, Tasarım parametreleri.

Capacity and Cost Calculations of Swales

Abstract

Green infrastructures used in water-sensitive cities; they are built to reduce the adverse effects of urbanization and population growth and to get more gain from precipitation. one of these systems; swale are prefer to use with aim of maximizing obtained gain from precipitation, treating precipitation and increasing infiltration. In this study; it is aimed to wide spread of using swale in our country because of its contribute to sustainability and to evaluate the new regulation. For this reason, capacity calculations of swales, design parameters, construction and maintance costs of swale are explained in detail and swale capacity calculation for the Göztepe district of Istanbul province is made. The results are compared by using the methods specified in the regulation on rainwater collection, storage and discharge systems published on June 23, 2017 and in the international literature. This regulation has not been adequately addressed by sustainable systems such as swales, and it generally prepared for traditional systems (such as pipeline infrastructure systems and concrete conduits). Thus, in this study, calculations and design criterias, that are not included in the regulation, are explained in detail and contributed to spreading of sustainable systems.

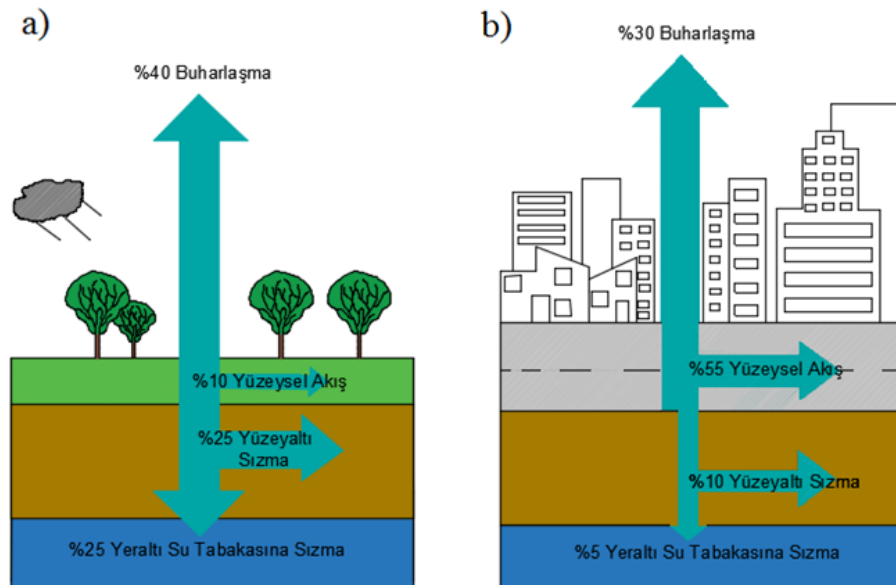
Keywords: Swale, Capacity calculation, Cost calculation, Design parameters.

1. Giriş

1.1. Konunun Anlam ve Önemi

Ülkeler kişi başına düşen kullanılabilir su miktarlarına göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılabilir su miktarı; 10.000 m³ 'ten fazla olan ülkeler su zengini, 2.000 m³'ten ve 1.000 m³'ten az suya sahip olan ülkeler ise sırasıyla su azlığı çeken ve su fakiri ülkeler olarak adlandırılır. Ülkemizde ise 2010 nüfus sayımına göre 73,72 milyon için kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1519 m³ civarındadır ve ülkemiz su azlığı çeken bir ülke konumundadır (URL-1). TÜİK tarafından yapılan araştırmalara göre; 2030 yılında nüfusumuzun 100 milyon olacağı göz önüne alındığında; kişi başına düşen su miktarı daha da azalacak ve 1120 m³ olacaktır (URL-1). Bu da ülkemizdeki su kaynaklarının yönetimine hayati derecede önem verilmesi gerektiğini göstermektedir. İklim değişikliğinin etkisi de düşünüldüğünde ülkemizde kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının ciddi oranda azalması beklenmektedir. Bu nedenle altyapı ve yönetsel düzenlemeler yapılmalı ve gerekli önlemler alınmalıdır.

Nüfus miktarındaki artışa paralel olarak şehirleşme oranı da artmaktadır. Bunun sonucu olarak havza alanındaki geçirimsizlik yüzdesinin artmasıyla yağış daha fazla yüzeysel akışa geçmektedir. Kısaca; yağış yeraltına sızmamakta ve yeraltı seviyesi azalmaktadır. Ayrıca yüzeysel akış miktarındaki artış sebebi ile kentsel alanlarda meydana gelen sel ve taşkın olaylarının sıklığı ve şiddeti artmaktadır (URL-2). Şekil 1'de şehirleşme öncesi ve sonrası hidrolojik çevrimin elemanlarında; buharlaşma, yüzeysel akış ve sızma miktarlarında meydana gelen değişim verilmiştir. Bütün bu birbirini tetikleyen olaylar, suyun doğadaki hidrolojik çevrimini daha kısa sürede tamamlamasına ve bu da su kalitesinin giderek azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 1. a) Şehirleşme öncesi b) Şehirleşme sonrası hidrolojik döngü (URL-2).

Bu sorunların üstesinden gelebilmek için su kaynaklarımızı doğru ve akıllıca kullanmamız gerekmektedir. Bu ise; optimum sürdürülebilir yönetim anlayışı ile mümkün olmaktadır (Rahman ve Weber, 2003). Sürdürülebilir yönetim uygulamalarından biri olan yağmur hendekleri, yağmur suyundan daha fazla yararlanmak amacıyla inşa edilen diğer yağmur suyu yönetim uygulamalarına göre daha ekonomik ve uygulaması kolay olan bir yöntemdir (ARC, 1992; BMP Minnesota, 2001a; BMP Minnesota, 2001b; BMP California, 2003; WSUD, 2006; WSUD, 2010). Bu nedenle yurtdışında yaygın şekilde kullanılması tavsiye edilmektedir (CWP, 1998; Hengen ve diğ., 2016).

Yağmur hendeklerinin ekonomik olmalarının yanında; yağmursuyunu taşıması, hendek içinde biriktirerek yeraltına sızdırması, böylece yeraltısuyunun beslenmesine katkı sağlaması, su kalitesini artırması, tarımda sulama suyuna olan ihtiyacı azaltması, erozyonu önlemesi, yol kaplamasındaki yağmur suyunu toplayarak sürüş güvenliğini sağlaması, biyolojik çeşitliliği artırması, yerleşim bölgeleri için estetik bir görünüş olması gibi farklı birçok faydası bulunmaktadır (ARC, 1992; BMP Minnesota, 2001a; BMP Minnesota, 2001b; BMP California, 2003; WSUD, 2006; WSUD, 2010; Revitt ve diğ., 2017).

Bu hendeklerin kullanım yerleri, yüzeylerinin ıslak veya kuru olması durumuna göre değişmektedir. Islak yağmur hendekleri; kırsal bölgelere, yerleşim yerlerinin dışına yapılırken; kuru yağmur hendekleri; yerleşim bölgelerine, alışveriş merkezlerine, okul bahçelerine, yol kenarlarına, orta refüje, endüstri ve ticari alanlara yapılmaktadır (BMP Minnesota, 2001b; WSUD, 2010; Flanagan ve diğ., 2017).

Yağmur hendekleri bu faydalarından ve kullanım yerlerinin çok çeşitli olmasından dolayı dünyada yaygın şekilde uygulanmaktadır. Ülkemizde ise daha çok permakültür çiftliklerinde tarımsal su hasadı amacıyla kısıtlı şekilde inşa edilmektedir. Ülkemizde bu hendeklerin kısıtlı uygulama alanları Marmariç, Belentepe ve Kızıltepe permakültür çiftlikleri ile Tahtacıörencik ve Bostancık köyleridir (URL-3).

Hazırlanan bu çalışma ile, yağmur hendeklerinin kapasite ve maliyet hesapları anlatılmaktadır. Kapasite hesapları için hem uluslararası literatür hem de ülkemizde 23 Haziran 2017 tarihinde 30105 sayılı ile Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren yağmur suyu toplama, depolama ve deşarj sistemleri yönetmeliği esas alınmıştır. Literatür ve 30105 sayılı yönetmeliğe göre örnek bir yağmur hendeği kapasite hesabı detaylı olarak yapılarak bu iki hesap yönteminin karşılaştırılması yapılmış ve yeni yönetmeliğin sürdürülebilirlik açısından değerlendirilmiştir. Bu çalışma ile yağmur hendeklerinin ülkemizdeki kullanımlarının yaygınlaştırılması ve hesap yöntemlerine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

1.2. 30105 Sayılı Yönetmelik

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 23 Haziran 2017 tarih ve 30105 sayılı ile Resmi Gazete’de yayınlanan Yağmursuyu Toplama, Depolama ve Deşarj Sistemleri Hakkında Yönetmelik yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmeliğin amacı Madde 1’de; *... yağmursuyu toplama, depolama ve deşarj sistemlerinin planlanmasına, tasarımına, projelendirilmesine, yapımına ve işletilmesine ilişkin usul ve esasları düzenlemektir.* ve kapsamı ise Madde 2’de; *... halk sağlığını ve güvenliğini, çevrenin korunmasını, sistemin sürdürülebilir olmasını, içmesuyu kaynaklarının suyla taşınan kirliliklerden korunmasını esas alarak yağmursuyu toplama, depolama ve deşarj sistemlerinin planlanmasına, tasarımına, projelendirilmesine, yapımına ve işletilmesine ilişkin usul ve esasları kapsar.* ifadeleri ile verilmektedir.

Bu yönetmelik daha çok geleneksel yağmur suyu yönetim sistemlerinin (borulu sistemler) planlama, tasarım ve projelendirmesine yönelik olarak hazırlanmıştır. Şehirleşme oranı yüksek olan bölgelerde yüzeysel akış miktarını ve hızını azaltmak amacıyla yağmursuyu depolama ve geciktirme yapıları ile sürdürülebilir sistemlere ise kısıtlı şekilde (Maddeler 15 ve 16) yer vermektedir. Oysa güncel bir yönetmelikte yeşil altyapı olarak da adlandırılan sürdürülebilir sistemlere (yağmur hendekleri, gözenekli kaplamalar, sızdırma hendekleri, yağmur bahçeleri, yeşil çatılar vb.) daha detaylı şekilde yer verilerek bu sistemlerin kullanımının şiddetle tavsiye edilmesi gerekir. Ayrıca bu yönetmelik sürdürülebilir sistemlerin hesap yöntemlerine de yeterince yer verilmemektedir. Bu çalışma ile hem yağmur hendeklerinin tanıtımı hem de bu hendeklere ait kapasite ve maliyet hesapları detaylı şekilde açıklanarak yönetmeliğe katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde yağmur hendeklerinin kapasite ve maliyet hesapları ile tasarım parametreleri anlatılmaktadır. Yağmur hendeklerine ait kapasite hesapları hem uluslararası literatüre hem de ülkemizde 30105 sayı ile Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren yağmur suyu toplama, depolama ve deşarj sistemleri yönetmeliğine uygun olarak açıklanmaktadır.

2.1. Yağmur Hendeklerinin Kapasite Hesapları

2.1.1. Uluslararası Literatüre Göre Kapasite Hesapları

Yağmur hendeklerinin taşıma kapasitelerinin hesaplanmasında; Rasyonel metot, Manning denklemi, serbest akım koşulları için savak denklemi ve batmış durumdaki çıkış akımları için orifis

denklemini kullanılmaktadır. Hesap adımlarını oluşturan bu metotlar ve denklemler aşağıda detaylı olarak açıklanmaktadır.

2.1.1.1. Rasyonel Metot

Yağmur hendekleri genellikle 2 ile 4 hektarlık küçük alanlı bölgeleri arıtmak için inşa edilmektedir (Yao, 2013). Bu sebeple küçük alanlarda akış debisini doğrulukla veren rasyonel metot, (Denklem 1) hendeklere ulaşan pik debilerin hesaplanmasında rahatlıkla kullanılabilir. Rasyonel metodun hesaplanmasında gerekli olan yağışın geçiş süresi (t_c); hendek boyu uzunluğunun 50 metreden fazla olması durumunda tabaka ve kanal akımlarına ait geçiş ($t_{tabaka} + t_{kanal}$) sürelerinin toplamından oluşmaktadır. Hendek boyu uzunluğunun 50 metreden az olduğu durumlarda ise kanal akımının geçiş süresi (t_{kanal}) sıfır olarak kabul edilip toplam geçiş süresi (t_c) tabaka süresine (t_{tabaka}) eşit alınmaktadır. Denklem 2’de görülen Horton katsayısı (n^*) Tablo 1’den okunarak hesaplanır. Bu denklemde bulunan yağış şiddeti (I) ve tabaka süresi (t_{tabaka}) arasında; yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerine göre bu iki değer birbirleriyle eşleşinceye kadar iterasyon yapılır. Bulunan değer tabaka süresine (t_{tabaka}) eşittir. Daha sonra toplam geçiş süresine (t_c) bağlı olarak yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerinden y yıllık yağış şiddeti (I_y) okunur. Denklem 1’deki C_y terimi; y yıllık tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayısının değerini göstermektedir. 10 yıllık tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayısı (C_{10}) Tablo 2’deki geçirimsizlik oranına göre Tablo 3 ve 4’te verilmektedir. Farklı değerlere ait C_y değerleri ise (C_{50} ve C_{100}) Tablo 5’te verilen frekans faktörüne bağlı olarak Denklem 4 ile hesaplanabilir.

$$Q_y = (C_y * I_y * A)/360 \quad (1)$$

Burada; Q_y : Hendekte oluşan y yıllık pik debisiyi (m^3/s), C_y : y yıllık yüzeysel akış katsayısını, I_y : y yıllık yağış şiddetini (mm/sa), ve A : Havza alanını (ha) ifade etmektedir.

$$t_{tabaka} = 6.94 * \frac{(L_t * n^*)^{0.6}}{I^{0.4} * S^{0.3}} \quad (2)$$

Burada; t_{tabaka} : tabaka akımının geçiş süresini (dk), L_t : tabaka akımı uzunluğunu (m), n^* : Horton pürüzlülük katsayısını, I : yağış şiddetini (mm/sa) ve S : boyuna eğimi ifade etmektedir.

$$t_{kanal} = L_k / (60 * V_{ort}) \quad (3)$$

Burada; t_{kanal} : kanal akımının geçiş süresini (dk), L_k : kanal akımı uzunluğunu (m) ve V_{ort} : ortalama akım hızını (m^3/s) ifade etmektedir.

Yüzeysel akış katsayısı (C_y) ve pik debinin (Q_{pik}) hesaplanması için gerekli olan adımlar aşağıda maddeler halinde özetlenmektedir.

- i. Boyuna eğimi (S), toplam akım yolu uzunluğu (L_T) ve havza alanı (A) projeye göre hesaplanır ve uygunluk kriterlerine göre değerlendirilir,
- ii. Denklem 2’de kullanılan Horton pürüzlülük katsayısı (n^*) Tablo 1’den okunarak belirlenir,
- iii. Denklem 2’de tüm bilinenler yerine konularak yağış şiddeti ile tabaka akımının geçiş süresi arasında yağış şiddeti-süre tekerrür eğrilerine göre iterasyon yapılarak tabaka akımının geçiş süresi bulunur. Eğer toplam akım yolu uzunluğu 50 metreden fazla ise Denklem 3 ile kanal akımına ait geçiş süresi de hesaplanır,
- iv. Tabaka akımı ile kanal akımının geçiş süresi toplanarak toplam geçiş süresi (t_c) elde edilir. Bu süreye göre yağış şiddeti-süre tekerrür eğrilerinden y yıllık yağış şiddeti (I_{10} ve I_{100} gibi) belirlenir,
- v. Yağmur hendeğinin inşa edileceği bölgeye göre geçirimsizlik oranı (f_i) Tablo 2’den okunur,
- vi. 10 yıllık tekrarlanma sıklığına sahip 1 saatlik yağış şiddetine (I_{10}) ve geçirimsizlik oranına (f_i) bağlı olarak Tablo 3 (geçirimsizlik oranı sıfırdan farklı ise) veya 4’ten (geçirimsizlik oranı sıfıra eşit ise) 10 yıllık tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayısının (C_{10}) değeri belirlenir,
- vii. Farklı tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayılarının (C_2 , C_{50} , C_{100} gibi) bulunabilmesi için ise Tablo 5’te verilen frekans faktörleri Denklem 4’te yerine konularak gerekli çarpımlar yapılır. Denklem 4 ile hesaplanan C_y değeri kentsel bölgeler için 1’den büyük çıkarsa, bu değer 1’e eşit kabul edilir,
- viii. Elde edilen y yıllık yüzeysel akış katsayısı (C_y), y yıllık yağış şiddeti (I_y) ve havza alanı (A) Denklem 1’de yerine konularak pik debi hesaplanır,

$$C_y = F_y * C_{10} \quad (4)$$

Burada; C_y : y yıllık yüzeysel akış katsayısını, F_y : y yıllık frekans faktörünü ve C_{10} : 10 yıllık yüzeysel akış katsayısını ifade etmektedir.

Tablo 1. Horton yüzey pürüzlülük katsayısı (n^* ; QUDM, 2007).

Yüzey Tipi	Horton Pürüzlülük Katsayısı (n^*)
Beton veya Asfalt	0.010-0.013
Sade Kum	0.010-0.016
Çakıllı Yüzey	0.012-0.030
Killi Kumlu Zemin (Aşınmış)	0.012-0.033
Seyrek Bitki Örtüsü	0.053-0.130
Kısa Çimler, Otlak	0.100-0.200
Çimler	0.170-0.480

Tablo 2. Bölgelere göre geçirimsizlik oranları (f_i ; QUDM, 2007; SMR Coolangatta, 2008).

Kategori	Geçirimsizlik oranı (f_i)
İş Merkezleri	1.00
Ticari, Yerel İşletmeler, Komşu Tesisler, Hizmet Sektörü, Genel Sanayi, Ev Endüstrisi	0.90
Yollar, Otoparklar gibi Önemli Kaplama Alanları	0.90
*Kentsel Yerleşim - Yüksek Yoğunluklu	0.70-0.90
Kentsel Yerleşim - Düşük Yoğunluklu (Yollar dahil)	0.45-0.85
Kentsel Yerleşim - Düşük Yoğunluklu (Yollar hariç)	0.40-0.75
Kırsal Yerleşim	0.10-0.20
Açık alanlar, Parklar vb.	0.00

* Bitişik nizam evler için f_i : 0.7, bir hektarda 20 konuttan fazla olan bölgeler için f_i : 0.85, çok katlı evler için f_i : 0.9

Tablo 3. 10 yıllık ortalama tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayısı (C_{10} ; QUDM, 2007).

Yağış Şiddeti (mm/sa) $^1I_{10}$	Geçirimsizlik Oranı (f_i)						
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
39-44		0.44	0.55	0.67	0.78	0.84	0.90
45-49		0.49	0.60	0.70	0.80	0.85	0.90
50-54	Tablo 4'e Bakınız.	0.55	0.64	0.72	0.81	0.86	0.90
55-59		0.60	0.68	0.75	0.83	0.86	0.90
60-64		0.65	0.72	0.78	0.84	0.87	0.90
65-69		0.71	0.76	0.80	0.85	0.88	0.90
70-90		0.74	0.78	0.82	0.86	0.88	0.90

$^1I_{10}$: 10 yıllık tekrarlanma sıklığına sahip 1 saatlik yağış şiddeti (mm/sa), C_{10} : 10 yıllık tekrarlanma sıklığına sahip yüzeysel akış katsayısı, f_i : Geçirimsizlik oranı.

Tablo 4. Geçirimsizlik oranı sıfır olan yüzeysel akış katsayısı değerleri (QUDM, 2007).

Arazi Kullanımı	Yoğun Çalılık Arazi			Orta Yoğunluklu Çalı, Zayıf Çalılık Arazi, Zayıf Çim Yoğunluklu Çayır			Yüksek Örtüsü, Düşük Yoğunluklu Çayır		
	Yüksek	Orta	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük
Yağış Şiddeti (mm/sa) $^1I_{10}$									
39-44	0.08	0.24	0.32	0.16	0.32	0.40	0.24	0.40	0.48
45-49	0.10	0.29	0.39	0.20	0.39	0.49	0.29	0.49	0.59
50-54	0.12	0.35	0.46	0.23	0.46	0.58	0.35	0.58	0.69
55-59	0.13	0.40	0.53	0.27	0.53	0.66	0.40	0.66	0.70
60-64	0.15	0.44	0.59	0.30	0.59	0.70	0.44	0.70	0.70
65-69	0.17	0.50	0.66	0.33	0.66	0.70	0.50	0.70	0.70
70-90	0.18	0.53	0.70	0.35	0.70	0.70	0.53	0.70	0.70

Tablo 7. Taşla kaplı yağmur hendekleri için Manning pürüzlülük katsayısı (n ; QUDM, 2007).

d_{50}/d_{90}	$d_{50}/d_{90} = 0.5$				$d_{50}/d_{90} = 0.8$			
d_{50} (mm)	200	300	400	500	200	300	400	500
R_h (m)	Manning pürüzlülük katsayısı (n)				Manning pürüzlülük katsayısı (n)			
0.2	0.10	0.14	0.17	0.21	0.06	0.08	0.09	0.11
0.3	0.08	0.11	0.14	0.16	0.05	0.06	0.08	0.09
0.4	0.07	0.09	0.12	0.14	0.04	0.05	0.07	0.08
0.5	0.06	0.08	0.10	0.12	0.04	0.05	0.06	0.07
0.6	0.06	0.08	0.09	0.11	0.04	0.05	0.05	0.06
0.8	0.05	0.07	0.08	0.09	0.04	0.04	0.05	0.06
1.0	0.04	0.06	0.07	0.08	0.03	0.04	0.05	0.05

R_h : Kayalar için hidrolik yarıçap (m), d_{50} : Kayaların %50'sinden daha küçük ortalama kaya boyutu (m), d_{90} : Kayaların %90'ından daha küçük ortalama kaya boyutu (m).

2.1.1.3. Minimum Hidrolik Kalış Süresinin Hesaplanması

Yağmur hendeklerinin iyi bir arıtma performansı gösterebilmesi için hendek içinde yağmur suyunun minimum 9 dk kalması gerekir (ARC, 1992). Bu süreden az hidrolik kalış süresine sahip hendeklerde, yağmur suyu bitki örtüsüyle yeterli süre temas edemediği için hendeğin arıtma performansı azalır. Yağmur hendeklerinde hidrolik kalış süresi Denklem 6 kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklem aynı zamanda yağmur hendeğinin olması gereken minimum uzunluğunu hesaplarken de kullanılabilir.

$$t_{kalış} = L_h / (60 * V) \quad (6)$$

Burada; $t_{kalış}$: kalış süresini (dk), L_h : hendek uzunluğunu (m) ve V : akım hızını (m^2/s) ifade eder.

2.1.1.4. Serbest Akım Koşulları için Savak Denklemi

Yağmur hendeğinde meydana gelebilecek fazla suyun hendeğe zarar vermeden uzaklaştırılabilmesi için yağmur hendeklerinin genellikle uç kısımlarına savaklar inşa edilmektedir. Savakta oluşacak debi Denklem 7 kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklemdeki savak katsayısı (C_W) Tablo EK 2'de verilmektedir.

$$Q_{Savak} = B * C_W * L_s * h_s^{3/2} \quad (7)$$

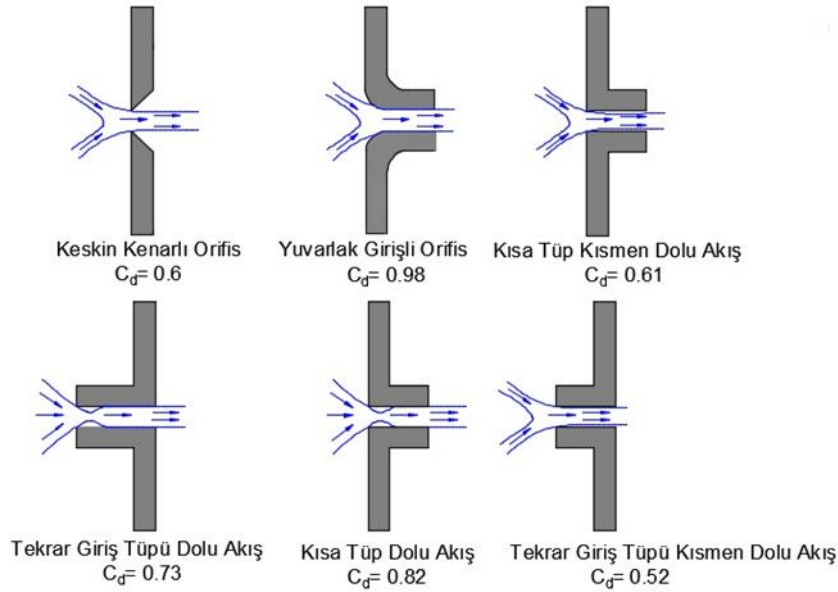
Burada; Q_{Savak} : Savaktan geçen debiyi (m^3/s), B : Tıkanma faktörünü (0.5 olarak kabul edilir), C_W : Savak katsayısını, L_S : Savak uzunluğunu (m) ve h_S : Savağın kreti üzerindeki su derinliğini (m) ifade etmektedir.

2.1.1.5. Batmış Durumdaki Çıkış Akımları için Orifis Denklemleri

Yağmur hendeğindeki savaklar suya gömülmüş halde ise orifis denkleminin kullanılması gerekir. Orifis debisi (Q_{Orifis}) Denklem 8 ile hesaplanmaktadır. Bu denklemde görülen C_d katsayısı orifis tipine göre Şekil 2'den belirlenmektedir.

$$Q_{Orifis} = B * C_d * A_o * \sqrt{(2 * g * h_o)} \quad (8)$$

Burada; Q_{Orifis} : Batmış akım durumunda orifisten geçen debiyi (m^3/s), B : Tıkanma faktörünü (0.5 olarak kabul edilmektedir), C_d : Debi katsayısını, A_o : Orifisin toplam alanını (m^2), g : Yerçekimi ivmesini (m/s^2) ve h_o : Orifisin merkezi üzerindeki su derinliğini (m) ifade etmektedir.



Şekil 2. Orifis tipleri ve C_d katsayıları (URL-4).

2.2. Yağmur Suyu Toplama, Depolama ve Deşarj Sistemleri Yönetmeliğine Göre Kapasite Hesapları

2.2.1. Yağmur Suyu Debisinin Hesabı

Yağmur suyu debisini hesaplamak için yönetmelik Rasyonel metodun kullanılmasını önermektedir. Bu metot yağışla yüzeysel akış arasında lineer bir ilişki olduğunu kabul ettiği için havza alanı en fazla 5 km²'ye kadar olan bölgelerde kullanılabilir. Yönetmeliğe göre yağmur suyu pik debisi Denklem 9'da verilen Rasyonel metod kullanılarak hesaplanması gerekmektedir. Denklem 9'da görülen yüzeysel akış katsayısı Tablo 8'dan belirlenir. Yağış şiddetine bağlı olarak değişen yağmur verimi (r) ise Denklem 10 ile hesaplanmaktadır. Yağış şiddeti ise, yönetmelikte giriş ve akış sürelerinin toplamı ile hesaplanan geçiş süresine göre yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerinden belirlenmektedir.

$$Q = C * r * A \quad (9)$$

Burada; Q : pik debiyi (L/s), C : yüzeysel akış katsayısını, r : yağmur verimini (L/s-ha) ve A : havza alanını (ha) ifade etmektedir.

$$r = 166.7 * i \quad (10)$$

Burada; r : yağmur verimini (L/s-ha) ve i : yağış şiddetini (mm/dk) göstermektedir.

Tablo 8. Yüzeysel akış katsayısı (C ; 30105 Sayılı Yönetmelik).

Arazi Tipi	Yüzeysel Katsayısı
Ticari Alanlar	
Şehir Merkezleri	0.70-0.95
Tali Merkezler	0.50-0.70
İkamet Alanları	
Tek Katlı Konut Alanları	0.30-0.50
Çok Katlı Ayrık Nizam Konut Alanları	0.40-0.60
Çok Katlı Bitişik Nizam Konut Alanları	0.60-0.75
Mücvir Alanlar	0.25-0.40
Çok Katlı Apartman Alanları	0.50-0.70
Endüstriyel Alanlar	
Hafif Sanayi Alanları	0.50-0.80
Ağır Sanayi Alanları	0.60-0.90
Parklar	0.20-0.35
Oyun Alanları	0.20-0.40
Gelişmemiş Alanlar	0.10-0.30

Yönetmelikte giriş süresi, yağmur suyunun giriş yapısına ulaşıncaya kadar arazide geçirdiği süre olarak tanımlanır. Giriş süresi yüzeysel toplanma süresi olarak da ifade edilir ve zemin üzerinde laminer bir yüzeysel akış meydana getirir. Giriş süresi literatürde bulunan tabaka akımının geçiş süresi ile aynı anlamdadır. Giriş süresinin hesabı için EK 5'te verilen diyagram kullanılabilir.

Akış Süresi; yağmur suyunun kanalın en uzak noktasından toplanma noktasına gelene kadar kanal içinde geçirdiği süre olarak tanımlanır. Bu süre literatürdeki kanal akımının geçiş süresi ile aynı anlamdadır. Akış süresi Denklem 11 kullanılarak hesaplanabilir. Denklem 11’de görülen kanaldaki akım hızı; yağmur suyunda bulunan askıda katı maddelerin çökmesini engellemek için yönetmeliğin 1.3.3.1 bölümünde minimum 0.5 m/s, maksimum 5.0 m/s olarak belirlenmiştir.

$$t_{akış} = L_k / (60 * V) \quad (11)$$

Burada; $t_{akış}$: kanal akımının akış süresini (dk), L_k : kanal akımı uzunluğunu (m) ve V : kanaldaki akım hızını (m/s) ifade etmektedir.

2.3. Tasarım Parametreleri

Yağmur hendeklerinin boyutlandırılmasında kullanılan parametreler; yağmur hendeğinin en kesit tipi, boyuna eğimi, şev eğimi, alt ve üst genişlikleri, uzunluğu, derinliği ve hendek içindeki akımın maksimum hızıdır. Bu parametreler aşağıda detaylı olarak açıklanmaktadır.

Yağmur hendeğinin en kesit tipi: Hendekten geçen su miktarını ve hendeğin arıtma randımanını etkilemektedir. Yağmur hendekleri kullanım amaçlarına göre; üçgen, parabolik veya trapez en kesitlerde inşa edilebilmektedirler. Üçgen en kesitli yağmur hendekleri 2 yıllık taşkın su seviyesini taşımak ve arıtmak için inşa edilirlerken, trapez ve parabolik en kesitli yağmur hendekleri 10 yıllık taşkın su seviyesini taşımak ve arıtmak için inşa edilirler (BMP Minnesota, 2001a; BMP Minnesota, 2001b). En kesit seçiminde önemli olan bir diğer faktör ise arıtılan su miktarını arttırmaktır. Bu sebeple trapez ve parabolik en kesitli yağmur hendekleri daha çok suyla temas eden yüzeye sahip olduklarından daha fazla tercih edilmektedirler.

Yağmur hendeğinin boyuna eğimi: Hendeğin boyuna eğimi hendekten geçen suyun hızı üzerinde ve dolayısıyla debi miktarında etkilidir. Ayrıca bu değer hendek tabanının oyulmasını ve arıtma randımanını da etkilemektedir. Çok fazla boyuna eğime sahip yağmur hendeklerinde yağmur suyu hendek içinde yeterli süre kalamadığından ve hendeğin tabanının oyulmasına sebep olduğundan uygulanması pratik değildir. Bu yüzden yağmur hendeklerinden daha fazla randıman alabilmek için bu hendeklerin boyuna eğiminin çok dik olmaması gerekmektedir. %1-%4 arasındaki boyuna eğime sahip yağmur hendeklerinde randımanın daha iyi olduğu yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür. %4’ün üzerindeki eğimlerde kontrol barajlarının yapılması gerekmektedir (WSUD, 2006). Hendeğin boyuna eğimine bağlı olarak yapılması gereken kontrol barajları arasındaki mesafe Tablo 9’da verilmiştir.

Yağmur hendeğinin şev eğimi: Özellikle yol kenarlarına yapılan yağmur hendeklerine, yol yüzeyinden ulaşan yağmur suyunun arıtılmasında şev eğimleri etkilidir. Bu eğimli yüzey üzerinde

bulunan bitki örtüsü aracılığıyla yağmur suyundaki kirletici maddelerin arıtılması sağlanır. Şev eğiminin trafiğe maruz kalan alanlarda maksimum 1:9 (dikey:yatay), trafik etkisinin olmadığı bahçeler, parklar ve diğer yerlerde 1:3 ile 1:10 arasında olması tavsiye edilmektedir (WSUD, 2006).

Tablo 9. Boyuna eğime bağlı kontrol barajları arasındaki mesafe (MPCA, 2000).

Yağmur hendeğinin boyuna eğimi (%)	Kontrol barajları arasındaki mesafe
1	60 m (200 ft)
2	30 m (100 ft)
4	15 m (50 ft)
6	10 m (33 ft)
8	8 m (25 ft)
10	6 m (20 ft)

Yağmur hendeklerinin alt ve üst genişlikleri: Yağmur hendeklerinin alt genişliği; hendeğin arıtma randımanı, taşıma kapasitesi ve bakımı dikkate alınarak boyutlandırılmalıdır. Alt genişlik; minimum 0.6 m (2 ft), maksimum 2.43 m (8 ft) olarak belirlenmelidir (Claytor ve Schueler, 1996). Hendek içinde kontrol barajı gibi ilave yapılar kullanılarak hendek bölümlere ayrılırsa maksimum uzunluk 4.87 m (16 ft)'ye kadar arttırılabilmektedir (Claytor ve Schueler, 1996). Hendeğin üst genişliği ise şev eğimine göre hesaplanmaktadır.

Yağmur hendeğinin uzunluğu: Yağmur hendeğindeki yağmur suyunun yeterince arıtılabilmesi için hendek içinde minimum 9 dk kalması gerekmektedir (ARC, 1992). Bu süre dikkate alınarak yağmur hendeğinin uzunluğu hesaplanır. Hendek uzunluğu minimum 30 m olmalı ve bu uzunluktan az hesaplanan yağmur hendekleri minimum 30 m (100 ft) dikkate alınarak boyutlandırılmalıdır (ARC, 1992; BMP California, 2003). Toplam hendek uzunluğu (L_H , m) Denklem 6'da görüldüğü gibi kalış süresi, minimum 9 dk alınarak ve suyun hızı (V , m/s) belli sınırlarda seçilerek hesaplanmaktadır (ARC, 1992).

Yağmur hendeğinin derinliği: Üçgen en kesitli yağmur hendeklerinin toplam derinlikleri 2 yıllık taşkın su seviyesi ve hava payının toplamından oluşurken, trapez ve parabolik en kesitli yağmur hendeklerinin toplam derinlikleri 10 yıllık taşkın su seviyesi ve hava payının toplamından oluşmaktadır. Yağmur hendeklerinde hava payı bırakılmasının nedeni; rüzgar ve deprem gibi etkilerden dolayı hendek içindeki suyun taşarak güvenlik problemlerine sebep olmasını engellemektir. Yağmur hendeklerinde yaklaşık 15 cm'lik (6 inç) hava payı bırakılmalıdır (Claytor ve Schueler, 1996; BMP Minnesota, 2001a; BMP Minnesota, 2001b).

Maksimum hız; yağmur hendeği tabanının ve hendekte biriktirilen sedimentin oyulmasını önlemek için hendek içindeki akım hızının belli bir seviyede tutulması gerekmektedir. Akım hızının azaltılması için; belli aralıklarla kontrol barajları inşa edilebileceği gibi, giriş akımlarının önüne riprap yapısı ve şev kenarlarına ince çakıl diyafram (yol kaplamasından gelen akımlar için) yerleştirilebilir.

Yağmur hendeğinin 2 ve 10 yıllık taşkın debisine göre tasarlanması halinde; hendek içindeki akım hızının 0.5 m/s'den, 50 ve 100 yıllık taşkın debisine göre tasarlanması halinde ise; akım hızının 2.0 m/s'den küçük olması gerekmektedir (WSUD, 2006). Ayrıca yağmur hendekleri derinlik x hız kontrollerini de sağlamalıdır. Düşük riskli bölgelerde derinlik x hız 0.6 m²/s'den, yüksek riskli bölgelerde ise 0.4 m²/s'den daha az olmalıdır (WSUD, 2006). Tablo 2.3'te tüm tasarım parametrelerinin değerleri özetlenmektedir.

2.4. Yağmur Hendeklerinin Maliyet Hesabı

2.4.1. İnşaat Maliyeti

Yağmur hendeklerinin inşaat maliyetleri diğer yağmursuyu yönetim uygulamalarına kıyasla daha düşük olmasına rağmen tasarım maliyetleri daha yüksektir. Bunun en önemli sebebi tasarımı kolay olmasına rağmen yeterli yetiştirilmiş elemanın bulunmamasıdır. Bu makalenin bu konuda yetiştirilecek kişilere ışık tutacağı düşünülmektedir.

Tablo 10. Yağmur hendeğinin inşaat maliyeti (SEWRPC, 1991).

Unsur	Birim	Boyut	Birim Maliyet (TL)			Toplam Maliyet (TL)		
			Düşük	Orta	Yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Organizasyon / Planlama	^a Yağmur Hendeği	1	381,99	978,18	1.574,37	381,99	978,18	1.574,37
Bölgeyi Hazırlama								
^b Temizleme	Dönüm	0.5	7.854,00	13.566,00	19.278,00	3.927,00	6.783,00	9.639,00
^c Kök Sökme	Dönüm	0.25	13.566,00	18.564,00	23.562,00	3.391,50	4.641,00	5.890,50
Genel								
^d Kazma (Hafriyat)	m ³	284	9,81	17,29	24,77	2.786,04	4.910,08	7.033,26
^e Toprağı Düzleştirme / Sürme	m ²	1011	0,85	1,49	2,14	863,46	1.511,04	2.158,49
Bölgeyi İyileştirme								
^f Tohum Ekme ve Malç	m ²	1011	1,71	4,27	6,83	1.726,79	4.317,27	6.907,66
^g Çimle Kaplama	m ²	1011	5,12	10,25	15,37	5.180,77	10.361,54	15.542,10
Ara Toplam						18.258	33.502,11	48.745,38
Hata Payı	Yağmur Hendeği	1	%25	%25	%25	4.564	8.376	12.186
Yaklaşık Toplam						22.900	41.900	61.000

^a Yağmur Hendeği: 0.7 m taban genişliği, 3.0 m üst genişlik, 3:1 şev eğimi ve 700 m uzunluk,

^b Temizlenen Alan: (Üst genişlik + 3.0) x yağmur hendeği uzunluğu,

^c Kök Sökülen Alan: Üst genişlik x yağmur hendeği uzunluğu,

^d Kazılan Hacim: (0.67 x Üst genişlik x yağmur hendeği derinliği) x yağmur hendeği uzunluğu (Parabolik Kesit),

^e Sürülen Alan: [Üst genişlik + 8*(hendeğin derinliği)² / 3*(üst genişlik)] x yağmur hendeği uzunluğu (Parabolik Kesit),

^f Tohum Ekilen Alan: Temizlenen alan x 0.5,

^g Çimle Kaplanan Alan: Temizlenen alan x 0.5.

Yağmur hendeklerinin inşaat maliyetleri temizleme, kök sökme, kazma, toprağı düzleştirme, tohum ekme, malçlama ve hendeğı çimle kaplama maliyetlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu toplam maliyet ortalama olarak yağmur hendeğinin metre karesi başına 19.20 TL (ft2 başına 0.50 \$) olarak kabul edilebilir ve detaylı maliyetler Tablo 10’da verilmektedir (SEWRPC, 1991). Daha güncel bir çalışmaya göre yağmur hendeğinin metre karesi başına 35.7 TL (m2 başına 10 \$) inşaat maliyeti bulunmaktadır (WSUD, 2004). %2’den az boyuna eğime sahip yağmur hendeklerinde bu maliyete metre başına 107.1 TL (30 \$) eklenmektedir. Bu ek maliyeti yağmur hendeğinin tabanında oluşturulan filtre, geçiş ve altdrenaj sistemleri meydana getirmektedir (WSUD, 2004). Bu makalede verilen bütün maliyet hesap tablolarında dolar kuru için 15.05.2017’de Merkez Bankası tarafından verilen kur (3.57 TL) esas alınmıştır.

2.4.2. Bakım Maliyeti

Yağmur hendeklerinin bakımı genellikle çim biçme ve bakımı, hendek içinde biriken çöplerin uzaklaştırılması, tohum ekme ve gübreleme, eğim kontrolü, sulama ve bitkilendirme işlemlerinden oluşmaktadır. Örnek bir yağmur hendeğinin bakım maliyeti Tablo 11’de verilmektedir (WSUD, 2004).

Tablo 11. Yağmur hendeğinin bakım maliyeti (WSUD, 2004).

Unsur	Tahmini Maliyet (TL)	Yağmur hendeğı boyutu	
		A (TL)	B (TL)
Biçme	5.78 / 100 m ²	944.6	1571.15
Genel çim bakımı	57.84 / 100 m ²	1060.3	1783.21
Çöp/döküntü uzaklaştırma	3.4 / m ²	607.25	607.25
Tohum ekme /gübreleme	2.32 / m ²	38.55	67.47
Kontrol ve genel yönetim	4.82 / m ²	1502.9	1502.97
Toplam	11.17 / m²	4153.6	5532.05

A: 0.5 m derinlik, 0.3 m alt genişlik, 3 m üst genişlik; B: 1 m derinlik, 1 m alt genişlik, 7 m üst genişlik.

3. Araştırma Bulguları

Bu bölümde örnek bir yağmur hendeğinin kapasite hesabı hem uluslararası literatüre göre hem de 30105 sayılı yağmur suyu toplama, depolama ve deşarj sistemleri yönetmeliğine göre yapılmıştır. Bu hesap için İstanbul ili Kadıköy ilçesi Göztepe bölgesi çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Çalışma alanı Şekil 3’te görüldüğü gibidir.



Şekil 3. Yağmur hendeği çalışma alanı

3.1. Örnek Bir Yağmur Hendeği Hesabı

Üst yüzeyi bitki örtüsü ile kaplanmış yağmur hendeğine ait örnek bir uygulama aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır. Bu örneğe ait veriler şunlardır;

Yağmur hendeğine ve havzaya ait bilgiler:

- Toplam havza alanı: 2500 m² 'dir ve bu alanın dağılımı; yeşil alan: 1289 m², yerleşim bölgesi: 379 m², otopark: 260 m², yol: 190 m², ve yağmur hendeği: 382 m² şeklindedir,
- Arazi kullanımı: Yol ve otoparkların dahil olduğu düşük yoğunluklu kentsel yerleşim,
- Arazinin ve hendeğin boyuna eğimi: %2,
- Toplam akım yolu uzunluğu (L_T): 90 m,
- Yağmur hendeğinin toplam uzunluğu (L_h): 90 m,
- Horton pürüzlülük katsayısı (n^*): 0.20 (Tablo 1'de çimler bölümünde verilen aralıktan seçilmiştir),
- Savak katsayısı (C_w): 1.66 (0.2 m genişlik, 0.2 m savak yüküne göre EK 2'den seçilmiştir),
- Debi katsayısı (C_d): 0.6 (keskin kenarlı orifis tipi için Şekil 2'den seçilmiştir),
- Bu yağmur hendeğinin hesabı için İstanbul ili Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre tekerrür eğrileri kullanılmıştır ve bu eğriler EK 3'te verilmiştir (MGM).

3.1.1. Literatür Araştırmasına Göre Kapasite Hesapları

3.1.1.1. Pik Debinin Hesaplanması

Yağmur hendeklerine ait pik debi hesapları 10 ve 100 yıllık taşkın debileri dikkate alınarak yapılmaktadır. Bu iki hesap birbirine çok benzemesine rağmen aşağıda detaylı olarak açıklanmaktadır.

a) 10 yıllık taşkın debisine göre;

Denklem 2 ve EK 3'te verilen İstanbul İli Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrileri kullanılarak 10 yıllık taşkın debisine göre geçiş süresinin hesabında; toplam hendek boyu uzunluğunun en fazla 50 metresi tabaka akışı olarak kabul edilip geri kalan 40 metresinin kanal akışı şeklinde hesaplanması gerekir.

$$t_{tabaka} = 6.94 * \frac{(50 * 0.20)^{0.6}}{(73)^{0.4} * (0.02)^{0.3}} = 16.05 dk$$

Yukarıdaki denklemde t_{tabaka} ile EK 3'te verilen İstanbul İli Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerindeki 10 yıllık taşkına ait yağış şiddeti (I_{10}) değeri eşleşinceye kadar iterasyon yapılmalıdır.

$$t_{kanal} = (40)/(60 * 0.7) = 0.95 dk$$

Ortalama akım hızı, EK 4'te verilen ortalama akarsu hızına göre 0.7 m/s kabul edilerek kanal akımı geçiş süresi (t_{kanal}) hesaplanmıştır.

$$t_c = t_{tabaka} + t_{kanal} = 17.0 dk$$

Toplam geçiş süresine (t_c) göre 10 yıllık yağış şiddeti (I_{10}), EK 3'te verilen İstanbul İli Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerinden **71 mm/sa** olarak bulunur.

b) 100 yıllık taşkın debisine göre;

$$t_{tabaka} = 6.94 * \frac{(50 * 0.20)^{0.6}}{(140)^{0.4} * (0.02)^{0.3}} = 12.3 dk$$

Yukarıdaki denklemde t_{tabaka} ile EK 3'te verilen İstanbul İli Göztepe Meteoroloji İstasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerindeki 100 yıllık taşkına ait yağış şiddeti (I_{100}) değeri eşleşinceye kadar iterasyon yapılmalıdır.

$$t_{kanal} = (40)/(60 * 0.7) = 0.95 dk$$

Ortalama akım hızı, EK 4'te verilen ortalama akarsu hızına göre 0.7 m/s kabul edilerek kanal akımı geçiş süresi (t_{kanal}) hesaplanmıştır.

$$t_c = t_{tabaka} + t_{kanal} = 13.2 dk$$

Toplam geçiş süresine (t_c) göre 100 yıllık yağış şiddeti (I_{100}), EK 3'te verilen İstanbul İli Göztepe Meteoroloji İstasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerinden **138 mm/sa** olarak bulunur.

10 yıllık tekrarlanma sıklığına ve 1 saatlik yağış süresine bağlı olarak yağış şiddeti (I_{10}) değeri yine İstanbul İli Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrilerinden belirlenir. Bu değer EK 3'ten **31 mm/sa** olarak okunmuştur. Aynı zamanda Tablo 2'den bölgenin geçirimsizlik oranı (f_i) düşük yoğunluklu kentsel bölgeler (yollar dahil) için **0.7** olarak seçilebilir. Bu değerlere göre; Tablo 3'ten 10 yıllık yüzeysel akış katsayısı (C_{10}) 0.6 ile 0.8 arasındaki 0.7 değerine göre hesaplanarak **0.725** olarak bulunur. 100 yıllık yüzeysel akış katsayısı (C_{100}) ise Tablo 5'te verilen frekans faktörüne göre Denklem 4 ile hesaplanır.

$$C_{100} = 1.2 * 0.725 = 0.870$$

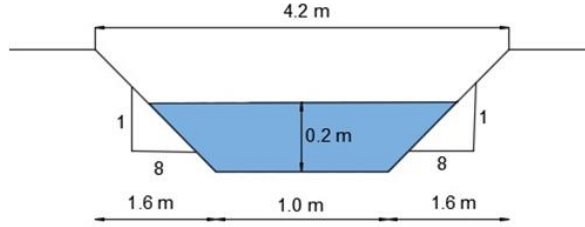
Bulunan C_{100} değeri 1'den küçük olduğundan aynen kullanılır (1'den büyük olması durumunda 1 alınması gerekir). Tüm bu değerler bulunduktan sonra Denklem 1 kullanılarak 10 ve 100 yıllık pik debiler hesaplanır.

$$Q_{10} = \frac{0.725 * 71 * 0.25}{360} = 0.036 m^3/s$$

$$Q_{100} = \frac{0.870 * 138 * 0.25}{360} = 0.083 m^3/s$$

3.1.1.2. Yağmur Hendeğinin Kapasitesinin Hesaplanması

İnşa edilmesi planlanan yağmur hendeğinin en kesit tipi ve boyutları Şekil 4'te verilmiştir. Bu en kesite ait parametrelerin hesabı, EK 1'deki trapez en kesit formülleri kullanılarak $A_w = 0.52 \text{ m}^2$, $P_w = 4.22 \text{ m}$ ve $R_h = 0.123 \text{ m}$ olarak bulunmuştur. Hidrolik yarıçap (R_h) ve hendek eğimi (S) kullanılarak Tablo 6'dan Manning katsayısı (n) yaklaşık olarak 0.072 olarak okunmuştur.



Şekil 4. Trapez en kesit.

Daha sonra Denklem 5 kullanılarak hendekdeki ortalama hız hesaplanır. Bu değer süreklilik denkleminde göre hendek en kesit alanı ile çarpılarak hendek kapasitesi belirlenir. Hendek kapasitesi mutlaka hendek ömrü için beklenen pik debiyi taşımaya yeterli olmalıdır.

$$V_{ort.} = \frac{1}{0.072} * (0.123)^{2/3} * (0.02)^{1/2} = 0.485 \text{ m/s}$$

$$Q_{kap} = 0.485 * 0.52 = 0.253 \text{ m}^3/\text{s}$$

Hesaplanan 10 yıllık ($0.036 \text{ m}^3/\text{s}$) ve 100 ($0.083 \text{ m}^3/\text{s}$) yıllık pik debilerden daha büyük taşıma kapasitesi ($0.253 \text{ m}^3/\text{s}$) bulunduğu için yağmur hendeği bu akımı mevcut boyutlarıyla güvenli bir şekilde taşıyabilecektir. Yağmur hendeğinin kapasitesinin pik debiden küçük olması durumunda ise; boyutlar artırılarak tüm hesapların tekrarlanması gerekir.

3.1.1.3. Minimum Hidrolik Kalış Süresinin Hesaplanması

Yağmur hendeğinde bulunan yağmur suyunun kalış süresi, hendeğin sızma ve arıtma performansı açısından faydalı iken sivrisine üremesi açısından olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir. Bu yüzden suyun minimum 9 dk ve maksimum 48 saat hendek içinde kalması gerekmektedir. 10 ve 100 yıllık taşkın debileri için minimum hidrolik kalış süresi; süreklilik denkleminde ve Denklem 6 kullanılarak hesaplanır.

a) 10 yıllık taşkın debisi için;

Bu hesaplamada hendeğe ait hız, 10 yıllık taşkın pik debisi ve hendek en kesit alanı kullanılarak bulunmuştur.

$$v = \frac{Q_{10}}{A} = \frac{0.036}{0.52} = 0.069 \text{ m/s}$$

$$t_{kalış} = 90 / (60 * 0.069)$$

$$t_{kalış} = 22 \text{ dk} > 9 \text{ dk olduğundan uygundur.}$$

b) 100 yıllık taşkın debisi için;

Bu hesaplamada hendeğe ait hız, 100 yıllık taşkın pik debisi ve hendek en kesit alanı kullanılarak bulunmuştur.

$$v = \frac{Q_{100}}{A} = \frac{0.083}{0.52} = 0.159 \text{ m/s}$$

$$t_{kalış} = 90 / (60 * 0.159)$$

$$t_{kalış} = 9.5 \text{ dk} > 9 \text{ dk olduğundan uygundur.}$$

10 ve 100 yıllık taşkın debisine göre yapılan hesapta kalış süresinin 9 dakikadan daha küçük çıkması durumu için yağmur hendeğinin uzunluğu, hendek içindeki suyun kalış süresi minimum 9 dk alınarak tekrar hesaplanmalı ve bu hesaba göre yağmur hendeğinin minimum uzunluğu belirlenmelidir. Denklem 6 kullanılarak yağmur hendeğinin olması gereken minimum uzunluğu hesaplanabilir.

3.1.1.4. Hız Kontrolü

Değişik derinlikler için Manning denklemi ile bulunan hız değerleri ve hendek en kesit alanının çarpımı ile bulunan debi hacimleri Tablo 12'de verilmiştir.

10 yıllık taşkın debisine ($0.036 \text{ m}^3/\text{s}$) göre derinlik Tablo 12'den 0.078 m olarak okunur. Bu değer yardımıyla Tablo 12'den Manning katsayısı, hidrolik yarıçap ve eğim değerleri sırası ile 0.081 , 0.055 m ve 0.02 olarak belirlenir. Bulunan tüm değerler Denklem 5'te yerine konularak 10 yıllık taşkın meydana geldiğinde hendekte oluşacak hız bulunur. Bulunan hız değeri 10 yıllık taşkın debisi için 0.5 m/s 'den küçük olmalıdır. Benzer işlemler 100 yıllık taşkın ($0.083 \text{ m}^3/\text{s}$) meydana gelmesi durumuna göre tekrarlanarak 100 yıllık taşkın debisi sırasında oluşacak hız hesaplanabilir. Bu değer hendek tabanının oyulmasını önlemek için 2.0 m/s 'den küçük olmalıdır.

$$V_{10} = \frac{1}{0.081} * (0.055)^{2/3} * (0.02)^{1/2} = 0.25 \text{ m/s} < 0.5 \text{ m/s} \text{ olduğundan uygundur.}$$

$$V_{100} = \frac{1}{0.081} * (0.083)^{2/3} * (0.02)^{1/2} = 0.33 \text{ m/s} < 2.0 \text{ m/s} \text{ olduğundan uygundur.}$$

Tablo 12. Hesaplanan debi - derinlik ilişkisi.

Derinlik (m)	Manning Katsayısı (n)	Hidrolik Yarıçap (R_h)	Hendek Eğimi (S)	Hendek En Kesit Alanı (m^2)	Debi (m^3/s)
0,025	0,081	0,021	0,02	0,030	0,004
0,05	0,081	0,039	0,02	0,070	0,014
0,10	0,081	0,069	0,02	0,180	0,053
0,11	0,081	0,075	0,02	0,207	0,064
0,12	0,081	0,080	0,02	0,235	0,076
0,13	0,081	0,086	0,02	0,265	0,090
0,14	0,081	0,091	0,02	0,297	0,105
0,15	0,081	0,097	0,02	0,330	0,121
0,16	0,080	0,102	0,02	0,365	0,141
0,17	0,078	0,107	0,02	0,401	0,164
0,18	0,076	0,113	0,02	0,439	0,191
0,19	0,074	0,118	0,02	0,479	0,220
0,20	0,072	0,123	0,02	0,520	0,253

3.1.1.5. Derinlik x Hız Kontrolü

10 yıllık taşkın debisine sahip düşük riskli bölgeler için;

$$0.078 * 0.25 = 0.0195 \text{ m}^2/\text{s} < 0.6 \text{ m}^2/\text{s} \text{ olduğundan uygundur.}$$

100 yıllık taşkın debisine sahip yüksek riskli bölgeler için;

$$0.125 * 0.33 = 0.0412 \text{ m}^2/\text{s} < 0.4 \text{ m}^2/\text{s} \text{ olduğundan uygundur.}$$

3.1.1.6. Savak Uzunluğunun Hesaplanması ve Boyutlandırılması

10 yıllık taşkın debisini taşıyan yağmur hendekleri için savak uzunluğu, Denklem 5 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$0.036 = 0.5 * 1.66 * L_s * (0.2)^{3/2}$$

Buradan savak uzunluğu 0.48 m olarak bulunur. Bulunan değer savağın toplam çevre uzunluğu olduğu için savak 0.12 m x 0.12 m olarak boyutlandırılabilir. Aynı hesap 100 yıllık taşkın debisi için de tekrarlanmalıdır. Böylece 100 yıllık taşkın olması halinde gerekli savak uzunluğu ve boyutu hesaplanır. Hendek ömrüne ve hendeğin bulunduğu yere göre bir başka deyişle hendeğin önemine göre kaç yıllık taşkına göre tasarlanan savağın imal edileceğine karar verilir. Bu adımlar orifis boyutlandırması içinde geçerlidir.

3.1.1.7. Batmış Durumdaki Çıkış Akımlarının Boyutlandırılması

10 yıllık taşkın debisi için suya gömülmüş halde bulunan çıkış akımları Denklem 8 kullanarak hesaplanmaktadır.

$$0.036 = 0.5 * 0.6 * A_o * \sqrt{2 * 9.81 * 0.2}$$

Buradan orifisin toplam alanı (A_o) 0.060 m² olarak bulunur ve orifis 0.24 m x 0.24 m olacak şekilde boyutlandırılabilir.

3.1.2. Yağmur Suyu Toplama, Depolama ve Deşarj Sistemleri Yönetmeliğinde Göre Kapasite Hesabı

3.1.2.1. Pik Debinin Hesaplanması

Yüzeysel akışın meydana getirdiği pik debinin hesaplanabilmesi için giriş ve akış sürelerinin toplamından oluşan geçiş süresinin bilinmesi gerekir. Giriş süresi EK 5'teki diyagram kullanılarak hesaplanabilir. Yönetmelikte giriş ve akış akımlarının uzunlukları hakkında bir ayırım yoktur. Bu yüzden giriş süresinin hesabında yüzeysel akış uzunluğu uluslararası literatürde belirtildiği şekilde maksimum 50 metre olarak alınmış, geri kalan 40 metresi ise akış süresi olarak değerlendirilmiştir. Bu hesap sonucu giriş süresi ($t_{giriş}$) yaklaşık 17.5 dk olarak belirlenmiştir. Akış süresi ise Denklem

11 kullanılarak hesaplanabilir. Akış süresinin hesabında gerekli olan hız, yönetmelikte geçen minimum hız (0.5 m/s) şartı dikkate alınarak belirlenmiştir.

$$t_{akış} = 40 / (60 * 0.5) = 1.33 \text{ dk.}$$

$$t_c = t_{giriş} + t_{akış} = 19 \text{ dk.}$$

Bulunan toplam geçiş süresine ($t_c = 19 \text{ dk.}$) göre EK 3'te verilen İstanbul ili Göztepe meteoroloji istasyonuna ait yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrileri kullanılarak 10 yıllık yağış şiddeti **67 mm/sa**, 100 yıllık yağış şiddeti ise **100 mm/sa** olarak belirlenir. Bu değerler mm/dk cinsinden ifade edilerek Denklem 10 yardımı ile 10 ve 100 yıllık tekerrür aralığına sahip yağışlar için yağmur verimi hesaplanır. Daha sonra Denklem 9 kullanılarak 10 ve 100 yıllık tekerrür aralığına sahip yağışlar için pik debi hesaplanır. Denklem 9'daki yüzeysel akış katsayısı Tablo 8'den çok katlı ayırık nizam konut alanları bölümünden 0.5 olarak seçilir.

a) 10 yıllık taşkın debisine göre yağmur verimi;

$$r = 166.7 * (67/60) = 186.14 \text{ (L/s - ha)}$$

b) 100 yıllık taşkın debisine göre yağmur verimi;

$$r = 166.7 * (100/60) = 277.83 \text{ (L/s - ha)}$$

a) 10 yıllık taşkın debisine göre pik debi;

$$Q_{10} = 0.5 * 186.14 * 0.25$$

$$Q_{10} = 23.26 \text{ L/s} = 0.02326 \text{ m}^3/\text{s}$$

b) 100 yıllık taşkın debisine göre pik debi;

$$Q_{100} = 0.5 * 277.83 * 0.25$$

$$Q_{100} = 34.72 \text{ L/s} = 0.03472 \text{ m}^3/\text{s}$$

4. Sonuçlar ve Öneriler

Gün geçtikçe artan şehirleşme oranı ve buna bağlı olarak artan yüzey geçirimsizliği ve yüzey kirliliği yağmur suyunun kirlilik derecesini arttırmaktadır. Yağmur hendekleri, şehirleşmenin bu olumsuz etkisini bertaraf edecek bir uygulamadır (Revitt ve diğ., 2017). Şehirleşme oranı yüksek olan bölgelerde bu hendeklerin özellikle yol kenarlarında kullanılması yaygındır. Böylece hendekler; trafik etkisinden dolayı kirlenen yağmur suyunun arıtılmasına ve taşınmasına katkı sağlar (Flanagan ve diğ., 2017). Yağmur hendekleri genellikle küçük alanlı (2 ile 4 hektar) bölgelerin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Daha büyük alanlı bölgelerde ise bu hendekler birbirleri ile bir bütün halinde çalışarak (özellikle yol kenarlarındaki hendekler birbirlerine menfezler ile bağlanarak) bölgenin iyileştirilmesine yardımcı olabilirler. Ayrıca ekonomik bir uygulama olması ile diğer yağmursuyu uygulamalarına karşı iyi bir seçenektir. Bu faydalarından dolayı yağmur hendeklerinin yurtdışında olduğu gibi ülkemizde de yaygınlaştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada yağmur hendeklerinin kapasite ve maliyet hesapları hakkında literatür araştırması yapılarak İstanbul ili Göztepe bölgesi için bir yağmur hendeği tasarlanmıştır. Üstelik bu hendek hem uluslararası literatüre hem de 30105 sayılı yağmur suyu toplama, depolama ve deşarj sistemleri yönetmeliğine göre hesaplanmıştır. Bu iki hesap kıyaslandığında özellikle 100 yıllık taşkın debisi için büyük fark oluşmaktadır. Bu fark yüzeysel akış katsayısından kaynaklanmaktadır.

Yüzeysel akış katsayısının hesaplabında; uluslararası literatür 10 ve 100 yıllık taşkın debileri için ayrı ayrı hesap yapılmasını tavsiye ederken, yeni 30105 sayılı yönetmelikte böyle bir ayrıma gidilmemiştir. Bu durum pik debinin hesaplanmasında 100 yıllık taşkın debisi için büyük farklara neden olmaktadır. Bu ise iklim değişikliği gözönüne alındığında fark daha önem kazanmaktadır.

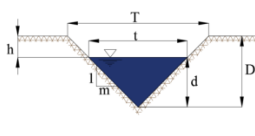
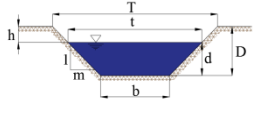
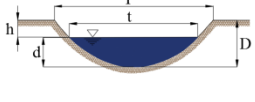
Kısaca; uluslararası literatürün hendek hesaplarını detaylı şekilde açıkladığı, fakat 30105 sayılı yönetmeliğin pik debinin hesabı dışında yağmur hendekleri ile ilgili hesaplara yeterince yer vermediği görülmüştür. Özellikle sürdürülebilirliğe katkılarından dolayı yeşil alt yapı sistemlerinin giderek yaygınlaşması gerektiğinden (Hengen ve diğ., 2016) yeni yayınlanan yönetmelikte daha fazla bu konuya yer verilerek ülkemizdeki sürdürülebilir sistemlerin uygulamalarının yaygınlaştırılması desteklenmelidir.

Sonuç olarak; su kaynaklarımızdan daha verimli şekilde yararlanmak ve mevcut kaynakları korumak için yeşil altyapı sistemleri uygulanmalıdır. Bu sistemlerin yaygınlaştırılması devlet politikası haline getirilmelidir.

Kaynaklar

- Auckland Regional Council (ARC). (1992). Stormwater Treatment Devices Design Guideline Manual. Technical Publication (10).
- California Stormwater Quality Association. (2003). Stormwater Best Management Practice (BMP) Handbook: New Development and Redevelopment, Section Vegetated Swale.
- Center for Watershed Protection (CWP). (1998). Better Site Design: A Handbook for Changing Development Rules in Your Community. Ellicott City, Maryland.
- Claytor, R.A. Schueler, T.R. (1996). Design of Stormwater Filtering Systems. Center for Watershed Protection and Chesapeake Research Consortium, Ellicott, USA.
- ConnDOT Drainage Manual. (2000). Storage Facilities Chapter 10: Outlet Hydraulics.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2017). Yağmur Suyu Toplama, Depolama ve Deşarj Sistemleri Hakkında Yönetmelik. Resmi Gazete. Sayı: 30105.
- Department of Natural Resources and Water (2007). Queensland Urban Drainage Manual (QUDM). Vol(1), Brisbane, Australia.
- Department of Planning and Local Government. (2010). Water Sensitive Urban Design (WSUD) Technical Manual for the Greater Adelaide Region. Adelaide, South Australia.
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM). Göztepe Meteoroloji İstasyonu Yağış Şiddeti-Süre-Tekerrür Eğrileri.
- Flanagan, K., Branchu, P., Ramier, D. & Gromaire, M. C. (2017). Evaluation of The Relative Roles of A Vegetative Filter Strip and a Biofiltration Swale in A Treatment Train for Road Runoff. *Water Science and Technology*, 75, 987-997.
- Healty Waterways Partnership. (2006). Water Sensitive Urban Design (WSUD) Technical Design Guidelines for South East Queensland.
- Hengen, T. J., Sieverding, H. L. ve Stone, J. J. (2016). Lifecycle Assessment Analysis of Engineered Stormwater Control Methods Common to Urban Watersheds. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 142.
- Metropolitan Council & Barr Engineering Company. (2001a). Minnesota Urban Small Sites Best Management Practice (BMP) Manual: Stormwater Best management Practices for Cold Climates. Section Constructed Wetlands: Wet Swales. Minneapolis, St. Paul, USA.
- Metropolitan Council & Barr Engineering Company. (2001b). Minnesota Urban Small Sites Best Management Practice (BMP) Manual: Stormwater Best management Practices for Cold Climates. Section Detention Systems: Dry Swales. Minneapolis, St. Paul, USA.
- Minnesota Pollution Control Agency (MPCA). (2000). Protecting Water Quality in Urban Areas: Best Management Practices for Dealing with Storm Water Runoff from Urban, Suburban and Developing Areas of Minnesota. Minneapolis, USA.
- Rahman, K. & Weber, T. (2003). Sustainable Urban Development in Brisbane City - The Holy Grail? *Water Science and Technology*, 47, 73-79.
- Revitt, D. M., Ellis, J. B. & Lundy, L. (2017). Assessing The Impact of Swales on Receiving Water Quality. *Urban Water Journal*, 14, 839.
- Southeastern Wisconsin Regional Planning Commission (SEWRPC). (1991). Cost of Urban Nonpoint Source Water Pollution Control Measures. Waukesha, USA, Technical Report(31).
- Upper Parramatta River Catchment Trust. (2004). Water Sensitive Urban Design (WSUD), Technical Guidelines for Western Sydney.
- URL-1: www.dsi.gov.tr (Erişim Tarihi: 03 Haziran 2017).
- URL-2: <http://www.degora.com/pdf/gpWat09tr.pdf> (Erişim Tarihi: 03 Haziran 2017).
- URL-3: Marnaric.org/marmaricte-permakultur-uygulamaları/yağmur-hendeği-ve-gölet/ (Erişim Tarihi: 03 Haziran 2017).
- URL-4: <https://www.researchgate.net/publication/27458387> (Erişim Tarihi: 28 Mayıs 2017).
- Waterway Solutions Consulting Engineers. (2008). Stormwater Management Report (SMR) for: Dixon Street Coolangatta. Section 6: Hydraulic, Water Quality & Geotechnical Engineering.
- Yao, R. (2013). *Design and Management of Sustainable Built Environments*. 129-130, London, Britain, Springer.

EK 1. En kesit tiplerine göre yağmur hendeği parametrelerinin hesabı.

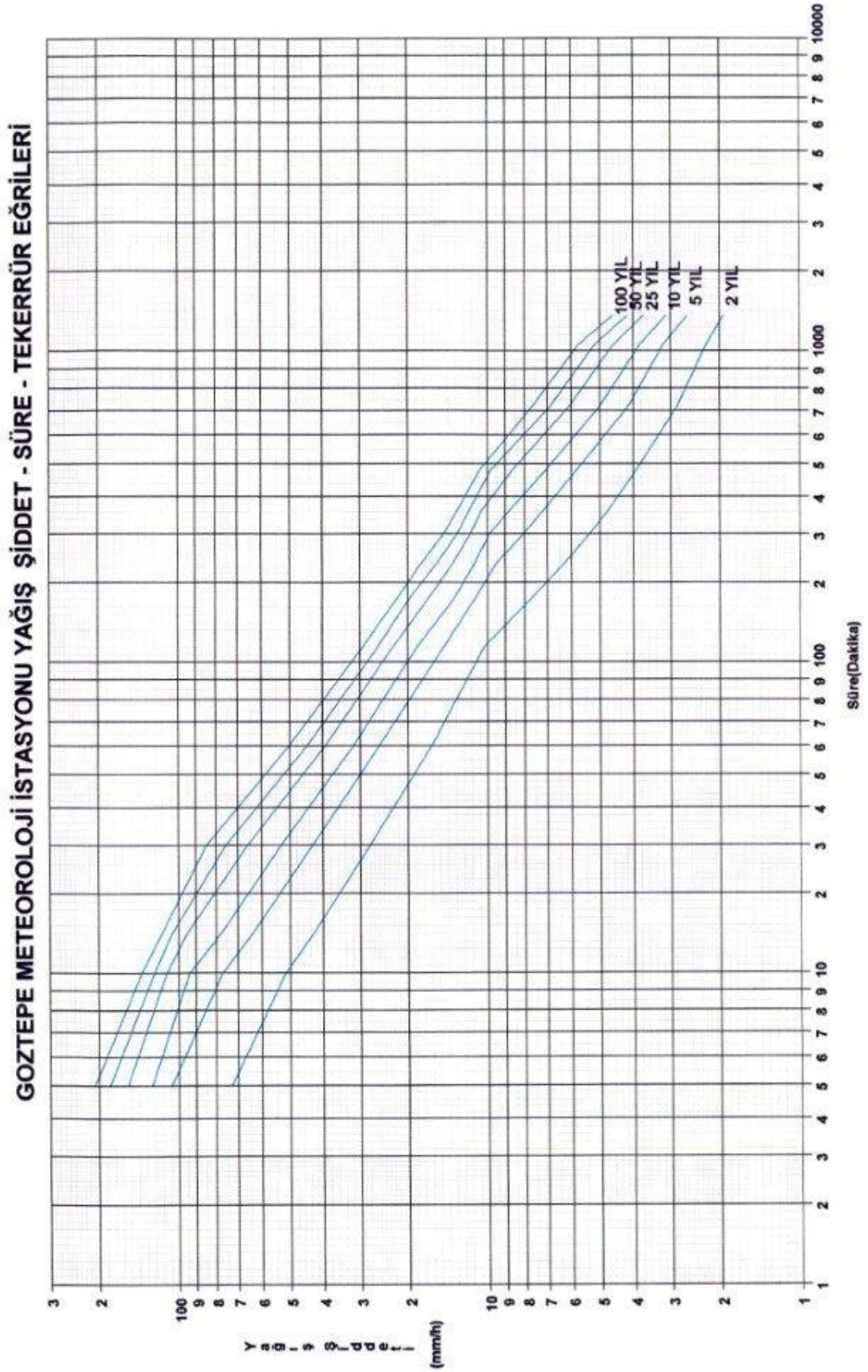
En Kesit Tipi	Şekil	Su Yüzeyinin Üst Genişliği (t)	Islak Alan (A_w)	Islak Çevre (P_w)	Hidrolik Yarıçap (R_h)
Üçgen		$2 * d * m$	$m * d^2$	$2 * d * \sqrt{1 + m^2}$	$\frac{m * d^2}{2 * d * \sqrt{1 + m^2}}$
Trapez		$b + 2 * d * m$	$b * d + m * d^2$	$b + 2 * d * \sqrt{1 + m^2}$	$\frac{b * d + m * d^2}{b + 2 * d * \sqrt{1 + m^2}}$
Parabolik		$\frac{A}{0.67 * d}$	$\frac{2 * t * d}{3}$	$t + \frac{8 * d^2}{3 * t}$	$\frac{t^2 * d}{1.5 * t^2 + 4 * d^2}$

T: Yağmur hendeğinin üst genişliği (m), t: Su yüzeyinin üst genişliği (m), D: Yağmur hendeğinin toplam derinliği (m), d: Su derinliği (m), h: Hava payı (mm), m: Şev eğimi, b: Yağmur hendeğinin alt genişliği (m), A: En kesit alanı (m²).

EK 2. Savak kret genişliği ve yüksekliğine bağlı olarak geniş kretli savak katsayısı (C_w ; CoonDot, 2000).

Savak Yükü (m)	Savak Kret Genişliği (m)														
	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.25	1.50	2.00	3.00	4.00
0.10	1.59	1.56	1.50	1.47	1.45	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.37	1.35	1.36	1.40	1.45
0.15	1.65	1.60	1.51	1.48	1.45	1.44	1.44	1.44	1.45	1.45	1.44	1.43	1.44	1.45	1.47
0.20	1.73	1.66	1.54	1.49	1.46	1.44	1.44	1.45	1.47	1.48	1.48	1.49	1.49	1.49	1.48
0.30	1.83	1.77	1.64	1.56	1.50	1.47	1.46	1.46	1.46	1.47	1.47	1.48	1.48	1.48	1.46
0.40	1.83	1.80	1.74	1.65	1.57	1.52	1.49	1.47	1.46	1.46	1.47	1.47	1.47	1.48	1.47
0.50	1.83	1.82	1.81	1.74	1.67	1.60	1.55	1.51	1.48	1.48	1.47	1.46	1.46	1.46	1.45
0.60	1.83	1.83	1.82	1.73	1.65	1.58	1.54	1.46	1.31	1.34	1.48	1.46	1.46	1.46	1.45
0.70	1.83	1.83	1.83	1.78	1.72	1.65	1.60	1.53	1.44	1.45	1.49	1.47	1.47	1.46	1.45
0.80	1.83	1.83	1.83	1.82	1.79	1.72	1.66	1.60	1.57	1.55	1.50	1.47	1.47	1.46	1.45
0.90	1.83	1.83	1.83	1.83	1.81	1.76	1.71	1.66	1.61	1.58	1.50	1.47	1.47	1.46	1.45
1.00	1.83	1.83	1.83	1.83	1.82	1.81	1.76	1.70	1.64	1.60	1.51	1.48	1.47	1.46	1.45
1.10	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.80	1.75	1.66	1.62	1.52	1.49	1.47	1.46	1.45
1.20	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.79	1.70	1.65	1.53	1.49	1.48	1.46	1.45
1.30	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.82	1.77	1.71	1.56	1.51	1.49	1.46	1.45
1.40	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.77	1.60	1.52	1.50	1.46	1.45
1.50	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.79	1.66	1.55	1.51	1.46	1.45
1.60	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.81	1.74	1.58	1.53	1.46	1.45

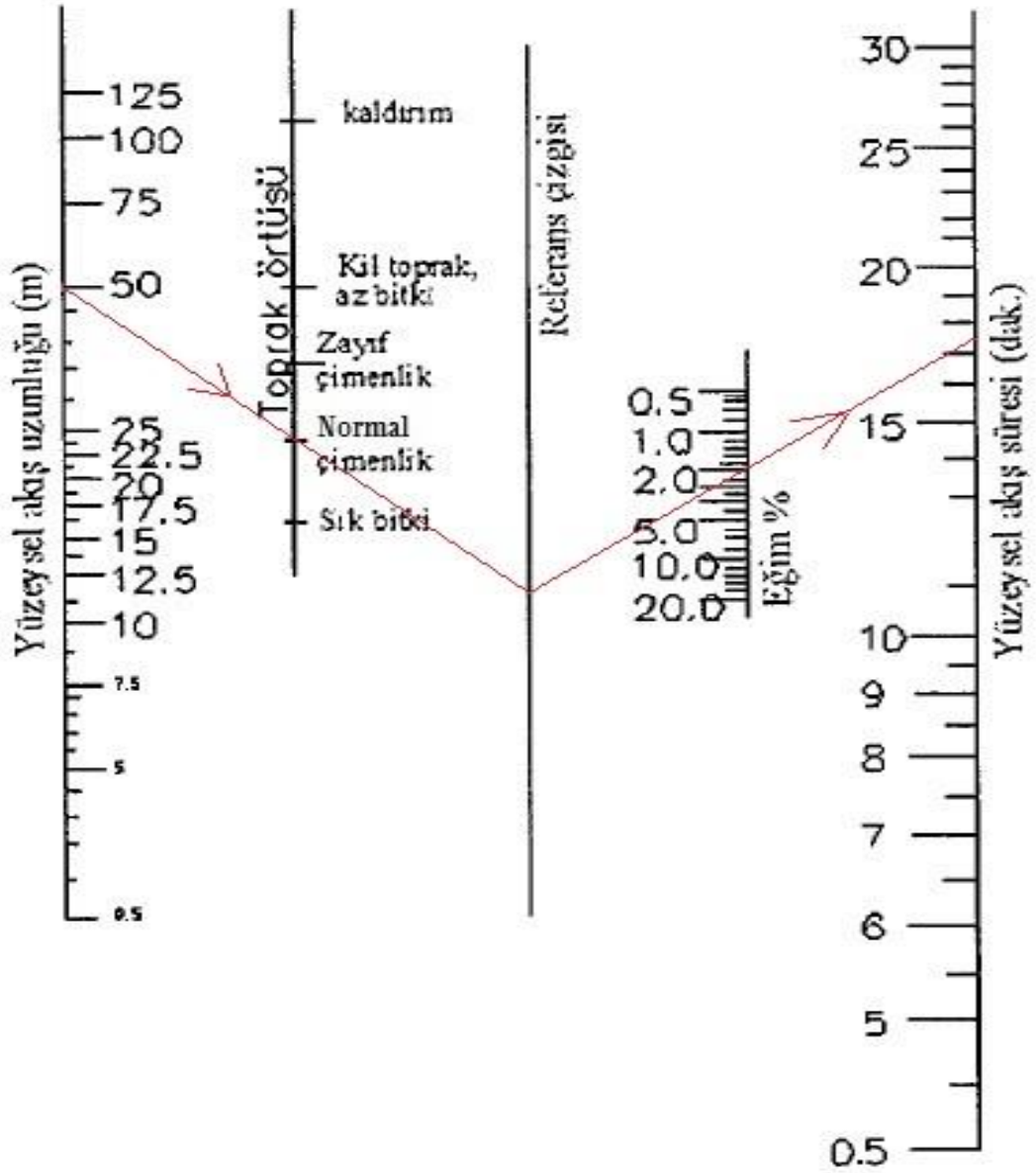
EK 3. İstanbul ili Kadıköy ilçesi Göztepe meteoroloji istasyonu yağış şiddeti-süre-tekerrür eğrileri (MGM).



EK 4. 500 hektardan küçük havza alanları için varsayılan ortalama akarsu hızları (QUDM, 2007).

Arazi Tipi	Havza Yüzeyinin Ortalama Eğimi (%)	Varsayılan Ortalama Hızlar (m/s)
Düz	0 - 1.5	0.3
Dalgalı	1.5 - 4.0	0.7
Dağlık	4.0 - 8.0	0.9
Dik yokuş, uçurum	8.0 - 15.0	1.5
Çok dik kayalık dağlar	> 15.0	3.0

EK 5. Giriş süresinin hesabı için diyagram (30105 Sayılı Yönetmelik).



EDXRF Spektrometresi Kullanılarak Pileki Mağarası'ndan Çıkarılan Pileki Taşı ve Toprak Örneklerinde İz Elementlerinin Belirlenmesi[†]

Serdar DİZMAN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Rize, Türkiye

Geliş Tarihi: 07.08.2017

Kabul Tarihi: 03.10.2017

Sorumlu Yazar: serdar.dizman@erdogan.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Rize ilinde bulunan Pileki Mağarası'ndan çıkarılan Pileki Taşı ve toprak örneklerinde iz element (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb) konsantrasyonları Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) spektrometresi ile belirlendi. Alınan örneklerde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla toprak örnekleri için 49.63 ± 4.13 , 1255.26 ± 14.73 , 88534.43 ± 646.01 , 26.19 ± 1.94 , 248.02 ± 3.34 , 85.06 ± 1.55 ve 33.98 ± 0.89 mg/kg, pileki taşı örnekleri için 28.06 ± 2.13 , 803.89 ± 10.28 , 59555.64 ± 534.40 , 23.56 ± 1.51 , 150.27 ± 2.88 , 58.95 ± 1.01 ve 32.10 ± 1.20 mg/kg olarak bulundu. Toprak örnekleri için elde edilen konsantrasyonlar Mn ve Cu konsantrasyonları hariç dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisinde bulunmuştur. Ayrıca, çalışılan örnekler için elde edilen konsantrasyon değerleri, dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: EDXRF, Pileki Mağarası, Pileki Taşı, Toprak, İz elementleri, Rize

Determination of Trace Elements in Pileki Stone and Soil Samples Obtained from Pileki Cave by Using EDXRF Spectrometer

Abstract

In this study, concentrations of trace elements (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb) were determined in Pileki Stone and soil samples obtained from Pileki Cave in Rize by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry. The mean concentrations of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb elements in soil samples were 49.63 ± 4.13 , 1255.26 ± 14.73 , 88534.43 ± 646.01 , 26.19 ± 1.94 , 248.02 ± 3.34 , 85.06 ± 1.55 and 33.98 ± 0.89 mg/kg, respectively and they were found to be 28.06 ± 2.13 , 803.89 ± 10.28 , 59555.64 ± 534.40 , 23.56 ± 1.51 , 150.27 ± 2.88 , 58.95 ± 1.01 and 32.10 ± 1.20 mg/kg for pileki stone samples. Concentrations obtained for soil samples were found to be within the limit values observed in world soils except Mn and Cu concentrations. In addition, the concentration values obtained for the studied samples were compared to the studies conducted in different regions of the world.

Keywords: EDXRF, Pileki Cave, Pileki Stone, Soil, Trace elements, Rize

[†] Bu çalışmanın bir bölümü 29. Uluslararası Fizik Kongresi'nde özet bildiri olarak sunulmuştur.

1. Giriş

Karadeniz yöresi mutfak kültüründe, küle gömerek ekmeği pişirme geleneği çok eskilere dayanmaktadır. Bu mutfak kültüründe ekmeğin ateşin yakıldığı yerde, pileki adı verilen ve doğal taştan yapılan bu kaplar içerisinde gömme usulü ile pişirilirdi. Pileki, işlenebilen, ısıyı ileten, ısınınca çatlamayan, homojen dokulu, su ve havayla temasta bozulmayan kayalardan elde edilmektedir (Uzun ve Uzun, 2001; Demir, 2012; Önal, 2013; Kazancı ve Gürbüz, 2014). Kalın tabakalı, homojen elemanlı, kırıksız ve küresel ayrışma özelliğine sahip kayalar tercih edilen düzeylerdir. Tandır gibi işlev görebilen ve ekmeği pişirmede yararlanan pilekiler, 1970'lere kadar Karadeniz Bölgesi'nin kırsal kesimlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Şekil 1'de pileki ile pişirilen bir mısır ekmeği görülmektedir. Eskiden ekmeği pişirmede vazgeçilmez araç pilekilermiş. Bugün bile Rize ilinin bazı yerlerinde pileki ile ekmeği pişirilmektedir. Pilekiler Rize'nin İyidere ilçesinde bulunan Pileki mağarasından çıkarılmaktadır. Pileki mağarası, Karadeniz yöresi eski mutfak kültürünün izlerini taşımasının yanında doğal güzelliği ile de korunması gereken jeolojik miras niteliğindedir (Şaroğlu ve ark., 2010). Pileki Mağarası müzeye dönüştürülerek turizme kazandırılmıştır.



Şekil 1. Pileki ile pişirilmiş mısır ekmeği

İnsanlar tarafından kullanılan taşlar ve topraklardaki metal içeriklerinin araştırılması ve bunlara maruz kalma ile oluşabilecek riskler, çevresel yönetim süreçlerinde ve insan sağlığının genel olarak korunmasında oldukça önemlidir (Biasioli ve ark., 2007; De Miguel ve ark., 2007; Mielke ve ark., 2010). Çinko, krom, bakır, kobalt ve demir gibi iz elementleri hem bitkiler hem de insanlar için faydalıdır ancak her bir element belirli eşik değerlerinden daha fazla konsantrasyonlarda alınırsa toksik etkiler gösterebilir (Diaz Rizo ve ark., 2011). Özellikle çocuklarda merkezi sinir sistemini etkileyen ve başka hastalıkların ortaya çıkmasında rol oynayan kurşun, kadmiyum, civa ve benzeri ağır toksik elementler, ciddi bir çevresel sağlık problemi olmaya devam etmektedirler (Brewster ve Perazella, 2004; Navas-Acien ve ark., 2007).

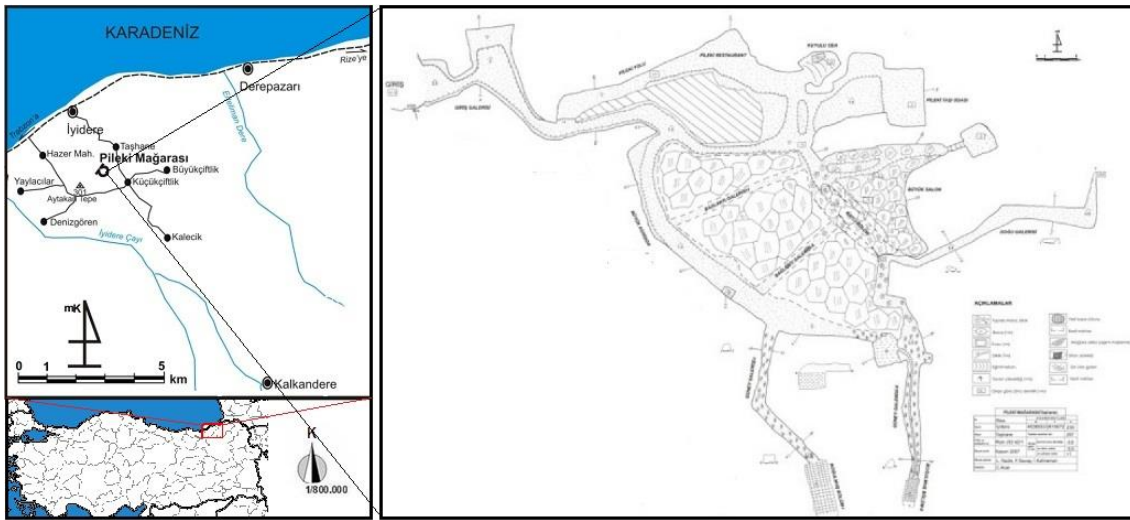
Toprak ve özellikle insanlar tarafından kullanılan pileki gibi taşların metal içeriklerinin değerlendirilmesi, insan sağlığının genel olarak korunması ve çevresel olarak izlenmesi için önemlidir. Topraklardaki metal konsantrasyonları, hem doğal süreçlerle hem de insan kaynaklı olarak üretildiklerinden dolayı oldukça değişkendir.

Bu çalışmanın amacı, Pileki Mağarası'ndan çıkarılan pileki taşı ve toprak örneklerini metal kirliliği ve çevresel kalite açısından değerlendirmek ve bulunan sonuçları literatürdeki diğer verilerle karşılaştırmaktır. Bu çalışmanın sonuçları, Pileki Mağarası'nın çevresel olarak kirlenmesi üzerine başlangıç referans veriler olarak kullanılabilir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Bölgesi

Pileki mağarası, Rize il merkezinden 24 km uzaklıkta olup İyidere ilçesinin sınırları içerisinde yer almaktadır (Şekil 2). Pileki mağarası, 40° 59' 23.6" Kuzey ile 40° 22' 29.9" Doğu koordinatlarında bulunmakta olup rakımı 230 metredir (Şaroğlu ve ark., 2010; Nazik ve ark., 2008). 2013 yılında turizme açılan mağarayı yılda yaklaşık 2000 kişi ziyaret etmektedir (URL-1). Mağaranın uzunluğu yaklaşık 1500 metredir.



Şekil 2. Pileki mağarasının konumu ve krokisi

2.2. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması

Pileki taşı ve toprak örnekleri, mağara dışından gelmesi muhtemel kontaminasyonları engellemek için mağara girişinden yaklaşık 20 m sonra alınmıştır. Mağaranın 20 metresinden itibaren

30'ar metre arayla (20, 50, 80, 110, 140 ve 170. metrelerde) 6 adet toprak, 6 adet te pileki taşı numunesi alınmıştır. Toprak örnekleri, herhangi bir yüzey kirliliğini elimine etmek için 5 cm derinden alınmıştır. Yaklaşık 2 kg arasında alınan numuneler, etiketlenmiş temiz naylon poşetlere konularak laboratuvara ulaştırılmıştır. Pileki taşı ve toprak örnekleri, etüvde 105⁰C'de 24 saat boyunca kurutuldu (Dizman, 2016). Kurutulan toprak numuneleri direkt olarak, pileki taşı numuneleri ise halkalı öğütücüde (Zhonghe, ZHM-1T) öğütüldükten sonra parçacık boyutu etkisini azaltmak için 400 (37 µm) meshlik elekten geçirildi. Daha sonra örnekler ilk olarak agatta 1:4 oranında borik asitle (H₃BO₃) homojen bir karışım oluncaya kadar karıştırıldı (borik asit, örnek tozlarının birbirlerine daha iyi yapışmasını, küçük fiziksel darbeler karşısında kırılmamasını ve yüzeyin çiziklere karşı mukavemetini artırmayı sağlar) ve ardından EDXRF spektrometresinde (Epsilon 5, Panalytical) analiz edilebilmesi için hidrolik press makinesinde 20 s boyunca 7 tonluk basınç uygulanarak 40 mm çapında pellet haline getirildi (Ravisankar ve ark., 2011; Görür ve ark., 2012).

2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) Spektrometresi Tekniği

Bir X-Işınları Floresan Spektrometresinde, X-ışınları kaynağından çıkan fotonlar, kimyasal analizi yapılacak olan örnek üzerine gönderilir. Örneğin atomları ile etkileşen fotonlar, yeterli kinetik enerjiye sahip olmaları halinde, atomun iç kabuğundan bir elektronu yerinden çıkartıp, atomu temel durumdan yüksek enerji seviyesine getirir. Üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurması ile enerji açığa çıkar ve atom tekrar temel haline döner. Açığa çıkan enerji karakteristik floresan ışınıdır. Karakteristik ışınların dalga boyları sabittir ve elemente özgü olup bu durum örneğin kimyasal analizinin yapılmasına olanak tanır.

Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans spektroskopisi (EDXRF) katı, sıvı, toz ve ince film gibi çeşitli malzemelerin elementsel bileşiminin belirlenmesi için kullanılan en basit, doğru ve ekonomik analitik yöntemlerden biridir. Bu teknik çok sayıda örnek tipleri için uygundur. Bu yöntemle uygun standart maddeler kullanılarak nicel analiz ppm düzeylerinden % (yüzde) seviyesine kadar gerçekleştirilebilir. EDXRF spektrometresi ile Sodyum'dan (Na) Uranyum'a (U) kadar tüm elementlerin nitel ve nicel tayinleri yapılabilmektedir. XRF tekniğinin günümüzde yaygın olarak kullanılmasının sebeplerinden biri numuneye zarar vermeden tahribatsız olarak ölçüm yapılabilmesidir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir (Demirci ve ark., 1992). XRF tekniği atık mineraller, suyun çevresel analizi, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastiği kapsayan geniş bir uygulama alanını kapsar. XRF ayrıca eczacılık ve araştırmalar için de çok kullanışlı bir analiz yöntemidir (Brouwer, 2003).

3. Bulgular ve Tartışma

Pileki mağarasından alınan toprak örneklerinde bazı iz elementleri (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb) için bulunan konsantrasyon sonuçları Tablo 1’de verilmektedir. Toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 37.83 - 73.06, 1187.37 – 1454.07, 83564.15 – 91324.94, 23.95 – 27.65, 221.14 – 351.83, 74.02 – 116.64 ve 26.66 – 49.60 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama değerleri 49.63 ± 4.13 , 1255.26 ± 14.73 , 88534.43 ± 646.01 , 26.19 ± 1.94 , 248.02 ± 3.34 , 85.06 ± 1.55 ve 33.98 ± 0.89 mg/kg olarak bulunmuştur. Aubert ve Pinta (1980) ile Fiedler ve Rösler (1988) tarafından dünya topraklarının metal konsantrasyonları Cr için 5-100, Mn için 500-1000, Fe için 200-100000, Ni için 40, Cu için 20, Zn için 10-300 ve Pb için 0.1-150 mg/kg olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada, Mn ve Cu konsantrasyonları hariç diğer element konsantrasyonları dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisindedir. Metalce zengin topraklarda Mn konsantrasyonlarının 10000 mg/kg, Cu konsantrasyonlarının ise >2000 mg/kg olduğu belirtilmektedir (Aubert ve Pinta, 1980; Fiedler ve Rösler, 1988). Bu çalışmadaki topraklarda bulunan Mn ve Cu konsantrasyonları metalce zengin topraklardaki konsantrasyonlar düzeyindedir.

Tablo 1. Pileki mağarası toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri (mg/kg)

Numune Kodu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
MTN-1	43.47 ± 2.95	1454.07 ± 19.50	90480.76 ± 517.58	26.70 ± 1.82	351.83 ± 5.64	116.64 ± 1.44	49.60 ± 0.97
MTN-2	41.86 ± 6.92	1209.93 ± 9.45	88534.18 ± 741.50	23.95 ± 2.95	321.61 ± 4.09	85.52 ± 1.48	30.71 ± 0.52
MTN-3	37.83 ± 5.16	1187.37 ± 7.13	83564.15 ± 619.32	25.62 ± 1.53	222.34 ± 4.29	74.02 ± 1.41	36.74 ± 0.55
MTN-4	40.09 ± 4.64	1251.66 ± 6.38	88092.56 ± 834.00	26.18 ± 1.89	221.14 ± 1.22	83.96 ± 1.84	32.18 ± 1.85
MTN-5	73.06 ± 2.90	1226.35 ± 23.10	91324.94 ± 387.08	27.04 ± 1.21	230.43 ± 2.61	75.51 ± 1.41	27.95 ± 0.87
MTN-6	61.48 ± 2.22	1202.16 ± 22.82	89209.99 ± 776.59	27.65 ± 2.21	230.77 ± 2.18	74.69 ± 1.75	26.66 ± 0.56
Dünya Toprakları	5-100	500-1000	200-100000	40	20	10-300	0.1-150

MTN: Mağara Toprağı Numunesi

Pileki mağarasından alınan pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri Tablo 2’de verilmektedir. Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 19.72 - 35.69, 673.86 – 917.49, 47203.16 – 71056.93, 18.46 – 30.78, 117.05 – 179.75, 53.99 – 65.09 ve 18.75 – 49.84 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama değerleri 28.06 ± 2.13 , 803.89 ± 10.28 , 59555.64 ± 534.40 , 23.56 ± 1.51 , 150.27 ± 2.88 , 58.95 ± 1.01 ve 32.10 ± 1.20 mg/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 2. Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri (mg/kg)

Numune Kodu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
PTN-1	30.07 ± 3.94	846.71 ± 13.21	63264.41 ± 1141.56	30.78 ± 0.30	157.88 ± 2.21	57.31 ± 0.63	20.28 ± 1.58
PTN-2	31.50 ± 3.34	673.86 ± 9.31	47203.16 ± 237.86	20.63 ± 1.08	117.05 ± 1.99	61.08 ± 1.33	18.75 ± 0.43
PTN-3	20.68 ± 1.51	734.68 ± 11.01	53324.38 ± 293.41	18.46 ± 2.42	174.68 ± 3.56	53.99 ± 0.91	49.84 ± 2.56
PTN-4	30.68 ± 1.15	834.54 ± 4.47	63082.19 ± 347.31	24.09 ± 0.85	123.53 ± 2.63	60.10 ± 0.81	43.48 ± 0.73
PTN-5	19.72 ± 1.77	816.09 ± 10.01	59402.79 ± 383.21	21.27 ± 1.48	148.74 ± 1.53	56.15 ± 1.19	28.66 ± 0.43
PTN-6	35.69 ± 1.06	917.49 ± 13.71	71056.93 ± 803.04	26.13 ± 2.94	179.75 ± 5.33	65.09 ± 1.18	31.57 ± 1.46

PTN: Pileki Taşı Numunesi

Pileki mağarasından alınan toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyon değerleri ile literatürdeki başka çalışmalarda rapor edilen değerler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Literatürde toprak örnekleri için rapor edilen metal konsantrasyonları (mg/kg)

Ülke	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referans
Rize, Türkiye	50	248	88534	1255	26	34	85	Bu çalışma
Havana, Küba	-	101	-	-	66	101	240	Diaz Rizo ve ark., 2011
Missouri, USA	-	18	-	-	16	49	95	Ikem ve ark., 2008
Torino, İtalya	-	90	-	-	185	169	182	Biasioli ve ark., 2007
Ankara, Türkiye	-	250	-	-	78	158	200	Yay ve ark., 2008
Hindistan	79	148	194000	3050	145	43	129	Pendias ve ark., 2001
Tokat, Türkiye	32	38	10344	320	54	45	60	Tüzen, 2003
Ürdün	84	-	-	-	-	62	147	Banat ve ark., 2005
Van, Türkiye	-	20	-	171	22	80	12	Türkdoğan ve ark., 2002

Bu çalışmada toprak örnekleri için bulunan Cr değeri Pendias ve arkadaşları ile Banat ve arkadaşlarının buldukları değerlerden, Cu değeri Yay ve arkadaşlarının buldukları değerden, Fe ve Mn değerleri Pendias ve arkadaşlarının buldukları değerden, Ni değeri Diaz Rizo ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Yay ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Zn değeri ise Diaz Rizo ve arkadaşları, Ikem ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Yay ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları ile Banat ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden düşük bulunmuştur. Yine bu çalışmada bulunan Cr değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Cu değeri Diaz Rizo ve arkadaşları, Ikem ve arkadaşları, Biasioli ve arkadaşları, Pendias ve arkadaşları, Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Fe değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Mn değeri

Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden, Ni değeri Ikem ve arkadaşları ile Türkdoğan ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Zn değeri ise Türkdoğan ve arkadaşları ile Tüzen tarafından bulunan değerlerden yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada, Pileki taşı örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyon değerleri ile literatürdeki başka çalışmalarda rapor edilen değerler Tablo 4'te verilmiştir.

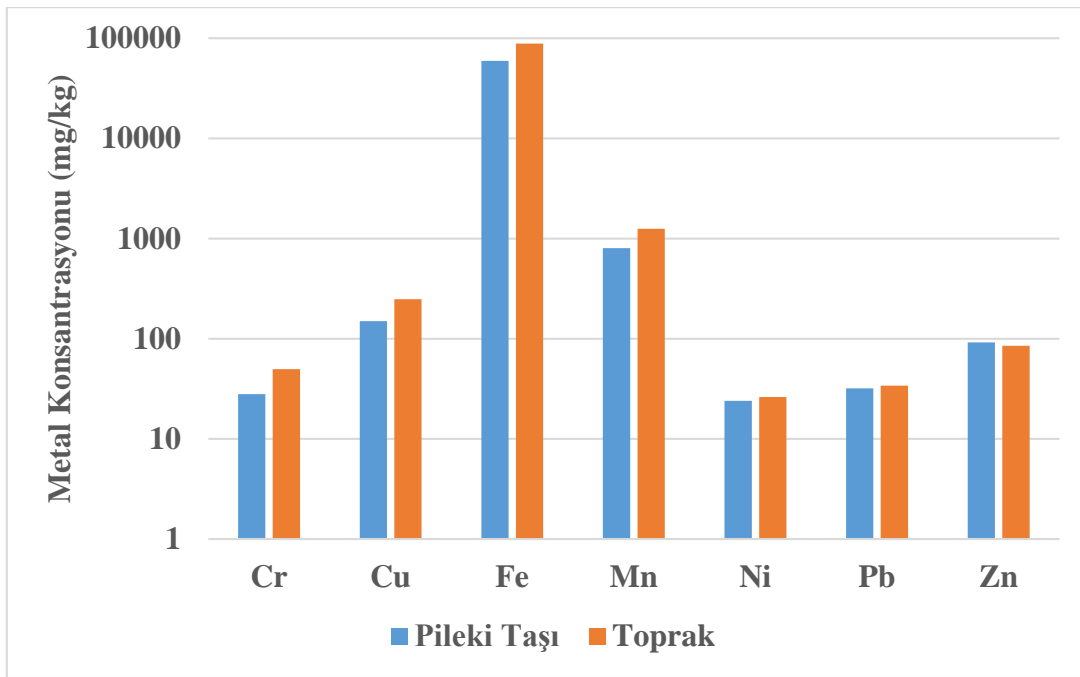
Tablo 4. Türkiye ve farklı ülkelerde bazı taş örnekleri için rapor edilen metal konsantrasyonları (mg/kg)

Ülke	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referans
Rize, Türkiye	28	150	59556	804	24	32	92	Bu çalışma
Peru	185	22	-	-	30	6	153	Bech ve ark., 2010
Pakistan	40	9	-	221	25	67	10	Javied ve ark., 2009
Bulgaristan	30	29	-	467	22	24	60	Christova ve ark., 2007
Japonya	150	300	-	-	47	20	300	Ishikawa ve ark., 1971
Çin	30	10	-	-	3	9	138	Liang ve ark., 2000
Mardin, Türkiye	-	62	152	183	5	6	15	Aydın ve ark., 2010
Brezilya	70	96	-	-	117	44	326	Conceição ve ark., 2006

Bu çalışmada pileki taşı örnekleri için bulunan Cr değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Cu değeri Ishikawa arkadaşlarının buldukları değerden, Ni değeri Bech ve arkadaşları, Javied ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Javied ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden ve Zn değeri ise Bech ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden düşük bulunmuştur. Yine yapılan bu çalışma ile bulunan Cu değeri Bech ve arkadaşları, Javied ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları, Aydın ve arkadaşları ile Conceição ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Fe değeri Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerden, Fe değeri Tüzen tarafından bulunan değerden, Mn değeri Tablo 3'de yer alan literatür çalışmalarındaki değerlerden, Ni değeri Christova ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Pb değeri Bech ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları, Ishikawa ve arkadaşları, Liang ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden, Zn değeri ise Javied ve arkadaşları, Christova ve arkadaşları ile Aydın ve arkadaşları tarafından bulunan değerlerden yüksek bulunmuştur.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Pileki mağarasından alınan örneklerde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyonlar sırasıyla toprak örnekleri için 49.63 ± 4.13 , 1255.26 ± 14.73 , 88534.43 ± 646.01 , 26.19 ± 1.94 , 248.02 ± 3.34 , 85.06 ± 1.55 ve 33.98 ± 0.89 mg/kg, pileki taşı örnekleri için ise 28.06 ± 2.13 , 803.89 ± 10.28 , 59555.64 ± 534.40 , 23.56 ± 1.51 , 150.27 ± 2.88 , 58.95 ± 1.01 ve 32.10 ± 1.20 mg/kg olarak bulunmuştur. Pileki taşı ve toprak örneklerinde Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementleri için bulunan ortalama konsantrasyonlar Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Pileki taşı ve toprak örneklerinde metal konsantrasyonları

Toprak örneklerinde, Mn ve Cu konsantrasyonları hariç diğer element konsantrasyonları dünya topraklarında gözlenen sınır değerler içerisinde bulunmuştur. Toprak örneklerinde bulunan Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları Zn hariç Pileki taşında bulunan konsantrasyonlardan daha yüksektir. Ayrıca, bu çalışma ile bulunan Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Pb elementlerinin ortalama konsantrasyon değerleri, farklı ülkelerde yapılmış çalışmalarda literatür değerleriyle kıyaslanmıştır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hazırlanan ve Resmi Gazete'de yayınlanan "Toprak Kirliliği Yönetmeliği"nde toprakta müsaade edilen ağır metal sınır değerleri kurşun için 300 mg/kg, krom için 100 mg/kg, bakır için 140 mg/kg, nikel için 75 mg/kg ve çinko için 300 mg/kg olarak verilmiştir (TKY, 2005). Bu çalışma ile Pileki mağarası toprağında belirlenen ağır metal değerleri belirtilen sınır değerlerden düşük bulunmuştur. Dolayısıyla, mağara toprağının ağır metal yönünden

kirlenmediği söylenebilir. Bunun yanında, elde edilen deneysel veriler ile pileki taşından yapılmış kapları kullanan insanlar için ağır metallerin herhangi bir risk oluşturmayacağı da söylenebilir.

Kaynaklar

- Aubert, H. and Pinta, M., (1980). Trace Elements in Soils. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Aydin, I., Aydin, F., Saydut, A., Bakirdere, E. G., and Hamamci, C., (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96, 247–251.
- Banat, K.M., Howari, F.M., and Al-Hamada, A.A., (2005). Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks. *Environmental Research*, 97, 258–273.
- Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sánchez, P., Bech, J., and Lansac, A., (2010). Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 136–144.
- Biasioli, M., Grcman, H., Kralj, T., Madrid, F., Diaz-Barrientos, E., and Ajmone-Marsan, F., (2007). Potentially toxic elements contamination in urban soils: a comparison of three European cities. *J Environ Qual*, 36, 70–79.
- Brewster, UC. and Perazella, MA., (2004). A review of chronic lead intoxication: an unrecognized cause of chronic kidney disease. *Am J Med Sci*, 327(6), 341–347.
- Brouwer, P., (2003). *Theory of XRF*, Netherlands: Panalytical B.V.
- Christova, J., Christov, D., and Kuikin, S., (2007). Background contents of some minor and trace elements in the rocks on Bulgarian territory. *Geologica Balcanica*, 36(1-2), 65-76.
- Conceicao, F.T. and Daniel Marcos Bonotto, D.M., (2006). Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environmental Pollution*, 139, 232-243.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., and Charlesworth, S., (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66, 505–513.
- Demir, N., (2012). www.necatidemir.net/images/demir/bkosem/bileki_pileki.pdf.
- Demirci, Ş. ve Yalçınkaya, I., (1992). Karain Mağarasından elde edilen bazı toprak ve sediment örneklerinin analizi. Arkeometri sonuçları toplantısı VIII. (291-294), Ankara.
- Diaz Rizo, O., Echeverria Castillo, F., Arado Lopez, J.O., and Hernandez Merlo, M., (2011). Assessment of Heavy Metal Pollution in Urban Soils of Havana City, Cuba. *Bull Environ Contam Toxicol*, 87, 414–419.
- Dizman, S., (2016). Natural Radioactivity Levels in Pileki Stone and Soil Samples Taken From Pileki Cave in Rize Province. *Adıyaman University Journal of Science*, 6 (2), 217-232.
- Fiedler, H.J. and Rösler, H.J., (1988). *Spurenelemente in der Umwelt*. Stuttgart: Verlag Ferdinand Enke.
- Ikem, A., Campbell, M., Nyirakahibi, I., and Garth, J., (2008). Baseline concentrations of trace elements in residential soils from Southeastern Missouri. *Environ Monit Assess*, 140, 69–81.
- Ishikawa, H., Berman, S., and Yagi, K., (1971). Geochemical study of trace elements in the alkalic rocks of Nemuro Peninsula, Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal*, 5, 187- 206.
- Javied, S., Mehmood, T., Chaudhry, M.M., Tufail, M., and Irfan, N., (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal* 91, 94–99.
- Kazancı, A. ve Gürbüz, A., (2014). Jeolojik miras nitelikli Türkiye doğal taşları, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 57(1), 19-44.
- Korkmaz Görür, F., Keser, R., Akçay, N., S. Dizman, S., (2012). Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. *Chemosphere*, 87, 356–361.
- Mielke, H.W., Laidlaw, M.A.S., and Gonzales, C., (2010). Lead (Pb) legacy from vehicle traffic in eight California urbanized areas: continuing influence of lead dust on children's health. *Sci Total Environ*, 408, 3965–3975.
- Navas-Acien, A., Guallar, E., Silbergeld, E.K., and Rothenberg, S.J., (2007). Lead exposure and cardiovascular disease a systematic review. *Environ Health Perspect*, 115(3), 472–482.

- Nazik, L., Savaş, F., Kahraman, İ., ve Acar, C., (2008). Pikeli mağarası (Taşhane) İyidere-Rize araştırma raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Raporları, 11012.
- Önal, Ü., (2013). Ekmeğimizi pişirdiğimiz bir araç; pileki. *Bizim Ahıska*, Kış 2013, 47-48.
- Pendias, K. and Pendias, H., (2001). *Trace elements in soils and plants*. Newyork: CRC Press.
- Qi Liang, Hu Jing and D. Conrad Gregoire. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 51 (2000) 507–513
- Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Kiruba, S., Raghu, Y., Prasad, M.V.R., Satpathy, K. and Maheswaran, C., (2011). Energy dispersive X-Ray fluorescence (EDXRF) analysis of ancient potteries of Tamil Nadu. *Arch Appl Sci Res*, 3, 289–295.
- Şaroğlu, F., Güner, Y., Nazik, L., ve Aksoy, B., (2010). Pileki mağarası ve jeokültürel değeri, 1. Uluslararası Jeolojik Sempozyumu ve Güneydoğu Avrupa Ülkeleri Pro GEO Toplantısı (34-35), Elazığ.
- TKY, 2005. Toprak Kirliliği Yönetmeliği, 25831 sayılı Resmi Gazete.
- Turkdogan, M.K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, İ., ve Uygan, İ., (2002). Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13,175-179.
- Tuzen, M., (2003). Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 74, 289–297.
- URL-1: <https://www.haberler.com/pileki-magarasi-ziyaretcilerini-bekliyor-5981412-haberi>, (Erişim Tarihi: 12 Mayıs 2017).
- Uzun, A. ve Uzun, S., (2001). Taşhaneden aşhaneye taş pilekiler. *Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 2, 149-168.
- Yay, O.D., Alagha, O., and Tuncel, G., (2008). Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Environ Manag*, 86, 581–594.

Metasezgisel Optimizasyon Yöntemlerinin Performanslarının Basit Bir Su Dağıtım Şebekesi Kullanılarak Araştırılması

Utku ZEYBEKOĞLU

Sinop Üniversitesi, Boyabat Meslek Yüksekokulu, Boyabat, Sinop, Türkiye

Geliş Tarihi: 14.09.2017

Kabul Tarihi: 10.11.2017

Sorumlu Yazar: utkuz@sinop.edu.tr

Özet

Bilimsel ve teknolojik gelişmelerle birlikte artan nüfusun etkisiyle yeryüzündeki suyun paylaşımı ve kullanımı günden güne daha da önem kazanmaktadır. Yeryüzünde bu kadar değerli olan bu maddenin tasarruflu ve yeterince kullanılması bir zorunluluk haline gelmektedir. Sunulan bu çalışmada basit bir su dağıtım şebekesindeki borulardaki suyun taleplere göre en uygun şekilde belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Guguk Kuşu ve Ateşböceği Algoritmaları kullanılarak örnek şebekenin çözümü gerçekleştirilmiş olup literatürdeki sonuçlarla birlikte incelenmiştir. Şebekenin Guguk Kuşu Algoritması kullanılarak çözümünün diğer algoritmaya oranla daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Su Dağıtım Şebekesi, Guguk Kuşu Algoritması, Ateşböceği Algoritması.

Investigation of the Performance of Metaheuristic Optimization Methods by Using a Simple Water Distribution Network

Abstract

Scientific and technological developments together with the effect of increasing population, the sharing and usage of water on the earth gains more importance from day to day. It is a necessity that this material which is so valuable on the earth is to be saved and used adequately. In this study, it is aimed to determine the optimum conditions of the water in the pipes in a simple water distribution network. For this purpose, the solution of the sample network has been realized by using the Cuckoo Search and Firefly Algorithms and examined together with the results in the literature. It has been determined that the solution of the network using the Cuckoo Search Algorithm is better than the other algorithms.

Keywords: Water Distribution Network, Cuckoo Search Algorithm, Firefly Algorithm.

1. Giriş

Yeryüzündeki insan, hayvan, bitki ve diğer canlıların yaşamlarını devam ettirebilmesi için ihtiyaç duyduğu maddelerden biri olan suyun yaklaşık %3 kadarı tatlı sular oluşturmaktadır. Bu tatlı suların ise yalnızca %1'lik kısmı ulaşılabilir durumda bulunmaktadır. Bu kadar sınırlı bulunan suyun gerektiği kadar kullanılması gerekmektedir.

İnsan yaşamının vazgeçilmez ögesi olan su tarih öncesinden itibaren çeşitli yöntemlerle yaşam alanlarına getirilmektedir (Erdin, 2001). Çağlar geçtikçe teknolojiye ilerlemelerin yanı sıra artan nüfusun ve ihtiyaçların da artması sonucunda şebekelerdeki su dağıtımını önem arz etmiştir. Günümüzde nüfusun yanı sıra şebekelerin de daha komplike bir hal alması şebekelerin tasarımını ve suyun paylaşımı konusunu daha da önemli bir hale getirmiştir.

Su dağıtım şebekelerinin optimal tasarımı konusundaki araştırmalar 1960'lı ve 1970'li yıllara dayanmaktadır. (Suribabu, 2012). Araştırmacılar değişik su dağıtım şebekeleri üzerine farklı yöntemler uygulayarak çalışmalar ortaya koymuşlardır. Bu çalışmalardan başlıcalarını Schaake ve Lai (1969) Dinamik Programlama; Simpson ve ark. (1994) Genetik Algoritma; Afshar ve Marino (2005) Genetik Algoritma; Geem (2009) Parçacık Sürü Optimizasyon Yöntemini ve Armoni Araştırması Yöntemini birlikte; Vasan ve Simonovic (2010) Diferansiyel gelişim Algoritması; Baek ve ark. (2010) Armoni Araştırması Algoritmasını; Suribabu (2010, 2012) Diferansiyel Gelişim Algoritması ve Sezgisel Tabanlı Algoritma; Zheng ve ark. (2011, 2012, 2013) Diferansiyel Gelişim Algoritması; Ezzeldin ve ark. (2013) Parçacık Sürü Optimizasyon Tekniği; Sevük ve Altınbilek (1977) Eşdeğer boru Yöntemi; Koç ve ark. (2003) Genetik Algoritma ve Newton Yöntemi; Kahraman ve Özdağlar (2004) Genetik Algoritma; Karahan ve ark. (2005) Genetik Algoritma; Özdağlar ve ark. (2006) Genetik Algoritma; Ayvaz ve ark. (2007) Armoni Araştırması Optimizasyon Tekniği; Yılmaz (2015) Yapay Arı Kolonisi, Parçacık Sürü Optimizasyon Tekniği ve Genetik Algoritma kullanılarak gerçekleştirilmiş çalışmalar oluşturmaktadır.

Sunulan bu çalışmada Sezgisel Optimizasyon Algoritmaları arasında yer alan ve yazarın bildiği kadarı ile su dağıtım şebekeleri üzerine henüz uygulanmayan Ateşböceği ve Guguk Kuşu Algoritmaları kullanılarak basit bir su dağıtım şebekesi üzerinde algoritmaların performansları araştırılmıştır.

2. Metot

2.1. Ateş Böceği Algoritması

Ateş böceği algoritması (firefly algorithm) Dr. Xin She Yang da ateş böceklerinin parlaklık modelleri ve hareket yönleri dikkate alınarak Cambridge Üniversitesi'nde tasarlanmış ve uygulanmıştır. Algoritmanın üç ana prensibi bulunmaktadır.

- Ateşböceği unisextir, böylece bir ateşböceği cinsiyeti ne olursa olsun kendine diğer ateş böceklerini çekebilir.
- Çekicilik, parlaklıkla orantılıdır ve aralarındaki mesafe arttıkça azalır.
- Böylece, her iki yanıp söner ateş böcekleri için, daha az parlak ateş böceği daha parlak ateş böceği tarafına hareket edecek. Eğer daha parlak kimse yoksa o zaman rastgele hareket edecek.

Ateşböceğinin parlaklığı amaç fonksiyonun düzenlenmesi ile belirlenir. Algoritmada,

N tane ateş böceği sürüsü kullanılmakta, x_i : i. Ateş böceğinin çözümü, $f(x_i)$: Çözümün maliyetini(En iyiye olan uzaklığını), tüm ateş böcekleri için problem boyutu kadar elemana sahiptir ve rastgele değerlerle ilişkilendirilmektedir. Her bir aday çözümün eniyileyecek problemde döndürdüğü değer kadar ilgili ateş böceğinin parlaklık/ışık yoğunluğunu I ifade etmektedir (Yang,2008).

N tane ateş böceği sürüsü kullanılmakta, x_i : i. Ateş böceğinin çözümü, $f(x_i)$: Çözümün maliyetini(En iyiye olan uzaklığını), tüm ateş böcekleri için problem boyutu kadar elemana sahiptir ve rastgele değerlerle ilişkilendirilmektedir. Her bir aday çözümün eniyileyecek problemde döndürdüğü değer kadar ilgili ateş böceğinin parlaklık/ışık yoğunluğunu I ifade etmektedir (Yang, 2008). Işık yoğunluğu Denklem 1'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$I = I_0 e^{-\gamma r} \quad (1)$$

Denklem 1'de; I_0 : başlangıç ışık yoğunluğu, γ : ışık soğurma katsayısı, r : iki ateş böceği arası uzaklık olarak ifade edilmektedir.

Ateş böceğinin çekiciliği parlaklığa ve uzaklığa bağlıdır ve Denklem 2'de gösterildiği gibidir.

$$\beta = \beta_0 e^{-\gamma r} \quad (2)$$

Denklem 2'de; β : Ateş böceğinin çekiciliği, β_0 : İki ateş böceği arasındaki uzaklığı gösteren r 'nin 0 olduğundaki çekicilik değeri β_0 0 ile 1 arasında değer alabilmektedir. β İfadesindeki değere bağlı olarak az çekici olan i. Ateş böceği kendisinden daha çekici olan j. Ateş böceğine doğru hareket eder (Yang, 2008). Yapılan bu hareket Denklem 3'ile ifade edilmektedir.

$$x_i^{t+1} = x_i + \beta_0 e^{(-\gamma_{ij}^2)} (x_j - x_i) + \alpha \varepsilon_i^t \quad (3)$$

Denklem 3'te; x_i : Ateş böceğinin aday çözümü, x_j : Ateş böceğinin aday çözümü, ε : Gauss dağılımı ile belirlenir.

İki ateş böceğindeki uzaklık Denklem 4'te bulunan Kartezyen(Cartesian) uzaklık formülü ile belirlenir (Yang,2008).

$$r_{ij} = |x_i - x_j|^2 = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_{i,k} - x_{j,k})^2} \quad (4)$$

Çoğu uygulamalarda, popülasyon büyüklüğünü = 15 – 100'e kadar kullanabilir ve en iyi dizi 25 – 40'a kadardır (Yang, 2008, 2009, 2013).

Araştırmacılar, Ateş Böceği Algoritmasının literatüre kazandırılmasından sonra algoritmayı iyileştirmeyi amaçlayan çalışmaların yanısıra, algoritmayı kullanarak problemler çözmüşlerdir. Bu çalışmalardan bazıları; Lukasik ve Zak(2009); Gandomi ve ark.(2011); Farahani ve ark. (2011); Khadwilard ve ark.(2011); Yang ve He (2013); Uz(2014); Özyüksel ve ark. (2017); Değertekin ve ark. (2015); Karaaslan ve Zengin (2016); Belen ve ark. (2014) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalardır.

Ateşböceği Algoritmasının sözde kodu, Sözde Kod 1'de gösterilmektedir.

```

Ateş Böceği Algoritması
Amaç Fonksiyonu f(x) , x=[x1,.....,xd]T .
n ateşböceğinin başlangıç popülasyonunun oluşturulması xi (i=1,2,.....,n) .
Işık yoğunluğu Ii , f(xi) den belirlenir.
Işık emilim katsayısı tanımlanır (γ)
while (t<max jenerasyon),(durdurma kriteri)
    for i=1:n (tüm ateş böcekleri için)
        for j=1:n (tüm ateş böcekleri için) (iç halka)
            if (Ii<Ij)
                (Ateş böcekleri i den j ye doğru hareket ederler.)
            end if
                Çekicilik çeşitliliği, uzaklıkla(r) exp(-γr2) ile değişir.
                Yeni sonuçlar değerlendirilir ve ışık yoğunluğu güncellenir.
            end for j
        end for i
        Ateş böcekleri sıraya konular ve güncel global en iyi bulunur(g*)
    End while
Son işlem sonrası sonuçlar ve simülasyon çıkışı

```

Sözde Kod 1. Ateş Böceği Algoritması

2.2. Guguk Kuşu Algoritması

Guguk kuşu algoritması(cuckoo search algorithm) Dr. Xin She Yang ve Dr. Suash Deb tarafından guguk kuşlarının çoğalma davranışlarından esinlenerek tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Algoritmanın ilham kaynağı kuluçka parazitliğidir (Yang ve Deb,2009). Guguk kuşları, kendi yuvaları dışında başka canlıların yuvalarında yumurtlamaktadırlar ve yumurtladıkları yuvadaki yuva sahibi canlıların yumurtalarından yavru çıkma olasılığı yüksek yumurtaları yuvadan atmaktadır. Diğer taraftan yuvanın sahibi de guguk kuşunun yumurtasını tanırsa yumurtayı atar veya o yuvayı terk etme davranışını göstermektedir. Fakat yuva sahibi yumurtaları tanıyamazsa guguk kuşunun yumurtalarına da kendi yumurtaları gibi üzerine oturarak kuluçka parazitliği durumu ortaya çıkar. Algoritmanın üç ana prensibi vardır (Yang ve Deb,2009; Yang,2014).

- Her kuş bir tane rastgele yuvaya bir tane yumurta bırakabilir.
- Yuvada kaliteli yumurta varsa bir sonraki nesle aktarılmaktadır.
- Konak yuvanın sahibi, bırakılan yumurtayı belirli bir p_a (0,1) olasılığında tanıyabilmektedir. Eğer yumurtayı tanırsa, yumurtayı yuvadan aşağı atabilir veya yuvayı terk ederek kendisine yeni bir yuva inşa edebilir.

Sezgisel optimizasyon(en iyileme) algoritmaları en iyi çözüme yaklaşırken global ve lokal arama yapmaktadırlar. Algoritmaların varsa olası diğer çözümleri bulabilmeleri için keşfe çıkmaları gerekmektedir (Yang,2008; Gandomi ve ark.,2013).

Bu yüzden guguk kuşu algoritması rassal yürüyüş ve lokal rassal yürüyüş yaklaşımlarının bir arada dengede kullanıldığı bir algoritma olmuştur. Bu yürüyüş hareketi manevra parametresi(p_a) tarafından kontrol edilmektedir (Yang,2014; Karagül,2014). Yerel rassal yürüyüş Denklem 5'teki gibidir.

$$x_i^{t+1} = x_i^t + \alpha s \otimes H(p_a - \epsilon) \otimes (x_j^t - x_k^t) \quad (5)$$

Denklemden x_j^t ve x_k^t rassal permutasyonla belirlenmektedir. $H(u)$ Heaviside adım fonksiyonu veya birim adım fonksiyonu olarak adlandırılırken ϵ parametresi düzgün dağılımdan gelen rassal sayıyı ve s adım büyüklüğünü ifade etmektedir (Yang,2014; Karagül,2014).

Global rassal yürüyüşü ise Denklem 6 'da bulunan Levy uçuşu ile ifade edilir. Fonksiyondaki L ifadesi Denklem 7'de verilmektedir.

$$x_i^{t+1} = x_i^t + \alpha L(s, \lambda) \quad (6)$$

$$L(s, \lambda) = \frac{\lambda \Gamma(\lambda) \sin(\frac{\pi \lambda}{2})}{\Gamma} \frac{1}{s^{1+\lambda}} (s) \gg s_0 > 0 \quad (7)$$

Levy uçuşu, yeni nesiller üretebilmek için gerçekleştirilir. Burada olmak üzere problemin büyüklüğüne bağlı olarak Levy uçuşunu ölçeklendirmektedir (Yang ve Deb, 2009; Yang, 2014; Karagül, 2014).

Araştırmacılar çalışmalarında Guguk Kuşu Algoritmasını kullanarak bir çok problem çözmüşlerdir. Bu çalışmalardan bazıları; Demirtaş ve Zengin (2016); Karagül (2014); Tuna (2014); Berrazouane ve Mohammedi (2014); Chandrasekaran ve Simon (2012); Basu ve Chowdhury (2013); Boz ve Çimen (2017) ve Erdoğan (2016) tarafından gerçekleştirilmiştir.

Guguk Kuşu Algoritmasının sözde kodu, Sözde Kod 2’de gösterilmektedir.

```

Guguk Kusu Algoritması
Amaç fonksiyonu f(x) , x=[x1,.....,xd]T .
n adet konak yuvası başlangıç popülasyonu üret
while (durdurma kriteri)
Levy uçuşu ile rassal guguk kuşu al
Fi maliyetini bul
n yuva için rassal yuva seç
if (Fi > Fj)
j yi yeni çözümle değiştir
end
En kötü yuvaların pa oranı kadarını terk et yenilerinin inşa et
İyi çözümleri tut
Çözümleri sırala ve o anki en iyi çözümü bul
end

```

Sözde Kod 2. Guguk Kuşu Algoritması

3. Uygulama

Ağ ve dal sistem olarak tasarlanabilen su dağıtım şebekeleri; hesaplama aşamasında şebekede kullanılan borulara ait çap, uzunluk ve pürüzlülük değerleri belirlidir. Su talebine ve borulara ait

bilgiler ışığında şebeke çözülrken Süreklilik ve Enerjinin Korunumu prensipleri göz önüne alınır. (Güney ve Koç, 2001).

- Süreklilik Şartı: Şebekedeki düğüm noktalarına giren debilerle çıkan debilerin toplam eşittir. ($\Sigma Q=0$)
- Enerjinin Korunumu Şartı: Şebekeye ait her gözde saat yönü artı (+) alınarak hesaplanan enerji kayıplarının toplamı sıfıra eşittir. ($\Sigma h_k = \Sigma KQ^n = 0$)

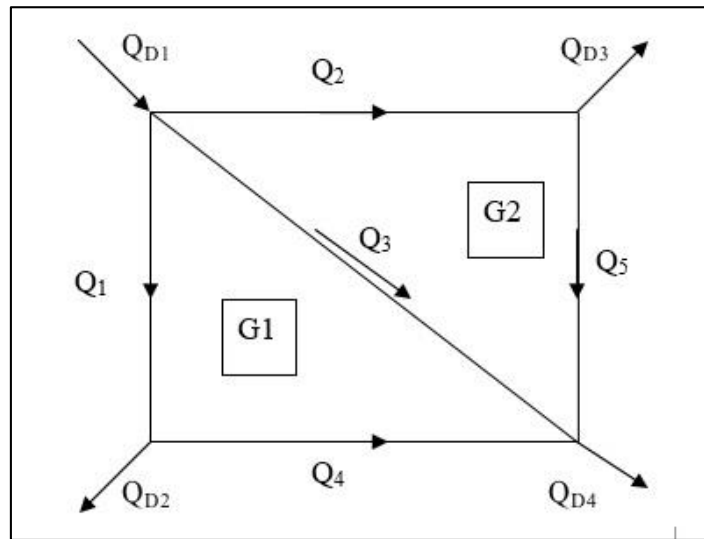
İkinci prensipte yer alan enerji kaybı ifadesi doğrusal olmayan bir denklemdir ve kullanılan enerji kaybı denklemlerine göre belirlenen K ve n değişkenlerinden oluşur. Borularda oluşan enerji kayıplarının hesabında, Darcy-Weisbach denklemi kullanılıyorsa Denklem 8 ile ifade edilen K parametresi ve $n = 2$ alınır.

$$K = \frac{16fL}{2g\Pi^2 D^5} \quad (8)$$

Williams-Hazen denklemi için ise Denklem 9'da belirtilen K parametresi ve $n = 1.85$ alınır.

$$K = \frac{L}{0.094C^{1.85} D^{4.87}} \quad (9)$$

Sunulan bu çalışmada literatürde yaygın şekilde çözülen, düğüm noktalarının yönler Şekil 1'de verilen iki gözlü ve 5 borudan oluşan örnek şebeke çözülmüştür. Şebekeye 1 numaralı düğümden gelen su, 2, 3 ve 4 numaralı düğümlerden çekilmektedir. Şebekenin düğüm noktalarına ait debiler Tablo 1'de bulunmaktadır.



Şekil 1. Örnek Şebeke

Tablo 1. Düğüm noktaları debileri

Nokta	Q _{d1}	Q _{d2}	Q _{d3}	Q _{d4}
Debi	100 l/s	30 l/s	30 l/s	40 l/s

Şebekede bulunan boruların özellikleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Şebeke boru özellikleri

Boru No	1	2	3	4	5
D(mm)	300	300	200	100	100
L(m)	125	200	175	150	270
f	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

Çalışma kapsamında çözülen su dağıtım şebekesine ait amaç fonksiyonu Denklem 10’da verilmiştir.

$$f = K(2) * Q(2)^2 + k(5) * q(5)^2 - K(1) * Q(1)^2 - K(4) * Q(4)^2 \quad (10)$$

Verilen şebeke Koç ve ark.(2003) tarafından Hardy Cross, Newton ve Genetik Algoritma yöntemleriyle çözülmüş olup; bu çalışmadan da Darcy Weisbach denklemi kullanılarak Ateşböceği ve Guguk Kuşu algoritmaları ile çözülmüştür. Algoritmalarındaki parametrelere ait bilgiler Tablo 3’te detaylı olarak yer almaktadır.

Tablo 3. Algoritma Parametreleri

Ateş Böceği Algoritması		Guguk Kuşu Algoritması	
Populasyon Boyutu	50	Populasyon Boyutu	50
İterasyon Sayısı	400	İterasyon Sayısı	200
Toplam Çözüm Sayısı	20000	Toplam Çözüm Sayısı	20000
β_0	0.2	p_a	0.25
γ	1		

4. Tartışma ve Sonuçlar

Sunulan bu çalışmada örnek basit bir su dağıtım şebekesi iki sezgisel optimizasyon algoritması kullanılarak çözülmüştür. Algoritmaların sonuçları ve bilgi işlem süreleri kendi aralarında karşılaştırılırken; algoritmaların kullanılması sonucu bulunan boru debileri, literatürdeki Koç ve ark. (2003) tarafından Genetik Algoritma, Newton yöntemi sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan çözüm algoritmaları maksimum iterasyon sayısınınca, toplam çözüm sayısı olan 20000 çözüme ulaşıncaya kadar 100’er kez çalıştırılmıştır. Kullanılan algoritmalara ait

ortalama, en iyi ve en kötü fonksiyon değerlerinin yakınsama grafikleri Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’deki ortalama değerler incelendiği zaman Guguk kuşu algoritması ortalama 9. İterasyonda yakınsarken ateş böceği algoritması ortalama 103. İterasyonda yakınsamaktadır.

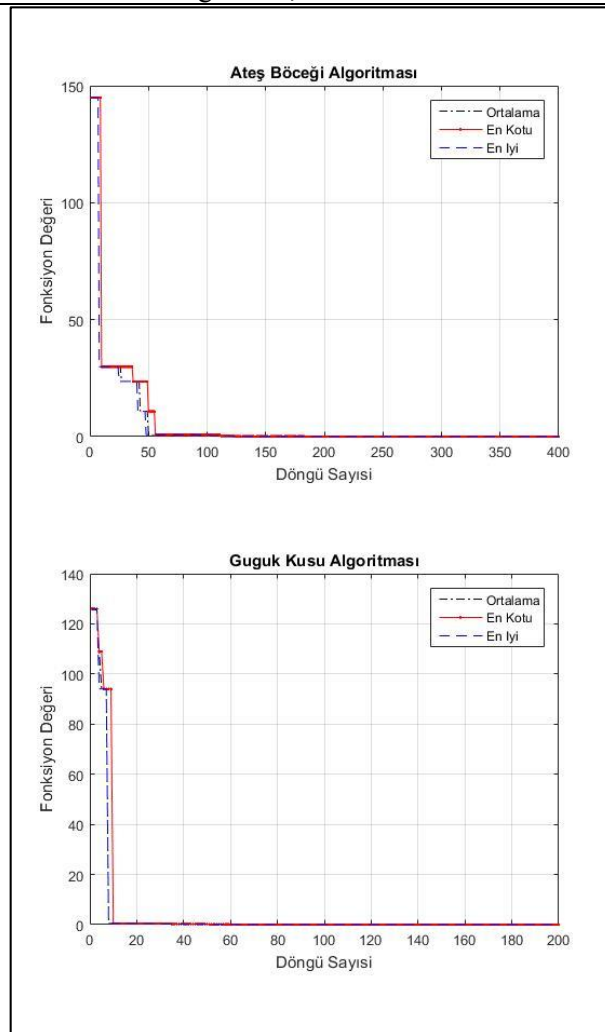
Çalışmada kullanılan Ateş Böceği ve Guguk Kuşu Algoritmalarına ait optimal sonuçlar Tablo 4’te verilmiştir. Kullanılan algoritmalar karşılaştırıldığı zaman guguk kuşu algoritmasının bilgi işlem süresinin daha kısa ve gerçek çözüme daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.

Kullanılan algoritmalarla literatürdeki diğer algoritmalar ile karşılaştırıldığı zaman guguk kuşu algoritması sonuçlarının Hardy-Cross ve Newton yöntemi sonuçları ile örtüştüğü belirlenmiştir.

Tablo 4. Ateş Böceği ve Guguk Kuşu Algoritmalarının Sonuçları ve Literatürdeki Diğer Sonuçlar

	ABA	GKA	HC	GA	N
Q₁	35.39	35.46	35.46	35.56	35.46
Q₂	33.91	33.93	33.93	34.00	33.93
Q₃	30.70	30.61	30.61	30.44	30.61
Q₄	5.39	5.46	5.46	5.56	5.46
Q₅	3.91	3.93	3.93	4.00	3.93
Bilgi İşlem (sn)	2.609’’	0.3535’’	-	-	-

ABA: Ateş Böceği Algoritması, **GKA:** Guguk Kuşu Algoritması, **HC:** Hardy–Cross Yöntemi, **GA:** Genetik Algoritma, **N:** Newton Yöntemi



Şekil 2. Algoritmaların İterasyon-Yakınsama Grafiği

Seçilen şebekede kullanılan algoritmalarından Guguk Kuşu algoritmasını kullanılması önerilmektedir. Daha karmaşık şebekelerin, bu çalışmada kullanılan sezgisel optimizasyon algoritmaları ile çözülmesi, bu algoritmaların etkinliği hakkında daha sağlıklı sonuçların elde edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Afshar, M.H. and Marino, M.A., (2005). A Convergent Genetic Algorithm for Pipe Network Optimization, *Scientia Iranica*, 12 (4), 392-401.
- Ayvaz, M.T., Karahan, H., Gürarlan, G., (2007). Su dağıtım şebekelerinin armoni araştırması optimizasyon tekniği ile optimum tasarımı, 5. *Kentsel Altyapı Ulusal Sempozyumu*, Hatay.
- Baek, C.W., Jun, H.D. and Kim, J.H., (2010). Development of a PDA Model for Water Distribution Systems Using Harmony Search Algorithm, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 14 (4), 613-625.
- Belen, M.A., Alıcı, M., Cor, A., Güneş, F., (2014), *Ateşböceği Algoritması ile Mikrodalga Transistör Performans Karakterizasyonu*, Eleco 2014 Elektrik – Elektronik – Bilgisayar ve Biyomedikal Mühendisliği Sempozyumu, 27 – 29 Kasım 2014, Bursa
- Basu M, Chowdhury A., (2013). “Cuckoo search algorithm for economic dispatch”, *Elsevier*, (60):99-108, 2013.
- Berrazouane, S.; Mohammedi, K., (2014). Parameter optimization via cuckoo optimization algorithm of fuzzy controller for energy management of a hybrid power system. *Energy Convers. Manag.* 2014, 78, 652–660.
- Boz, A., F., Çimen, M., E., (2017). *PSO, CS ve FA Algoritmalarıyla Ortak Emilerli BJT'li Yükselteç Tasarımı*, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD), Cilt 38, No. 1 (2017) ISSN: 1300-1949
- Chandrasekaran K., Simon P., (2012). “Multi-objective scheduling problem: Hybrid approach using fuzzy assisted cuckoo search algorithm”, *Swarm and Evolutionary Computation*, 1-16(2012).
- Çiftçioğlu, A.Ö., Doğan, E., (2014). *Güncel Optimizasyon Tekniklerinin Matematiksel Problemlerin Çözümündeki Performanslarının Kıyaslanması*, CBÜ Fen Bil. Dergi., Cilt 13, Sayı 2, s 579-591
- Demirtaş F., Zengin, K., (2016). *Guguk Kuşu Algoritmasının Gezgin Satıcı Problemine Uygulanması ve Simülasyonu*, EEB 2016 Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, 11-13 Mayıs 2016, Tokat TÜRKİYE
- Değertekini, S.Ö., Lamberti, L., Ülker, M., (2015). *Uzay Kafes Yapıların Ateşböceği Algoritması Yöntemiyle Optimizasyonu*, XIX. Ulusal Mekanik Kongresi 24-28 Ağustos 2015, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon
- Erdin, H.E., (2001). *Şehir Planlamada Su ve Kanalizasyon Sistemleri Proje Eşiklerinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2001.
- Erdoğan, p., (2016). *Doğadan Esinlenen Optimizasyon Algoritmaları ve Optimizasyon Algoritmalarının Optimizasyonu*, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4 (2016) 293-304
- Ezzeldin, R., Djebedjian, B. and Saafan, T., (2013). Integer Discrete Particle Swarm Optimization of Water Distribution Networks, *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, 04013013, 1-11.
- Farahani, S.M., Nasiri, B., Abshouri, A.A., and Meybodi, M.R., (2011). An improved firefly algorithm with directed movement, *IEEE*, 978-1-61284-836-5/11, 2011.
- Geem, Z.W., (2009). Particle –swarm harmony search for water network design, *Engineering Optimization*, No.4, April 2009, 297-311.
- Gandomi, A.H., Yang, X.S., and Alavi, A.H., (2011). Mixed variable structural optimization using firefly algorithm, *Computers and Structures*, Vol. 89, Issues 23–24, 2325–2336, 2011.
- Gandomi, A.H., Yang, X.S. and Alavi, A.H., (2013). "Cuckoo Search algorithm: a metaheuristic approach to solve structural optimization problems," *Springer-Verlag*, vol. 29, p. 18, 2013-01.
- Güney, M.Ş. ve Koç, A.C., (2001), “Pompa ve Basınç Düşürücü Vana İçeren Su Dağıtım Şebekelerinin Farklı Yaklaşımlarla Hesaplanması”, *Türkiye İnşaat Mühendisliği XVI. Teknik Kongresi*, ODTÜ, Ankara.

- Kahraman, A.M. ve Özdağlar, D., (2004). Su Dağıtım Sistemlerinin Genetik Algoritma ile Optimizasyonu, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 1-18.
- Karahan, H. Ayvaz, M.T. ve Ceylan, H. (2005), "Su Dağıtım Şebekelerinin Genetik Algoritma ile Optimum Tasarımı", *II. Ulusal Su Mühendisliği Sempozyumu*, Gümüşdüz/ İzmir, ss. 577-587.
- Karagül, K., (2014). "Guguk Kuşu Algoritması: Bir Plastik Atık Toplama Uygulaması," *15th International Symposium on Econometrics, Operations Research and Statistic, Isparta, Turkey*, vol. 15, pp. 775-784, 22-25 May 2014.
- Karaaslan E., Zengin, K., (2016). Ateş Böceği Algoritması ile Haftalık Ders Programı Hazırlama, EEB 2016 Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, 11-13 Mayıs 2016, Tokat TÜRKİYE
- Khadwilard, A., Chansombat, S., Thepphakorn, T., Chainate, W., Pongcharoen, P. (2012). *Application of Firefly Algorithm and its parameter setting for job shop scheduling*. 49-58.
- Koç, A.C., Karahan, H., Ceylan, H., (2003). Su Dağıtım Şebekelerinin Genetik Algoritma İle Tasarımı, *I. Ulusal Su Mühendisliği Sempozyumu*, 22-26 Eylül 2003 Gümüşdüz / İZMİR.
- Lukasik, S. and Zak, S., (2009). Firefly algorithm for continuous constrained optimization tasks , In *Proceeding of Springer*, 169-178, 2009.
- Tuna, P., Ö., (2014). Guguk Kuşu (Cuckoo) Algoritması İle Bulanık Sistem Optimizasyonu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik, 2014.
- Özdağlar, D., Benzedem, E., Kahraman A.M., (2006). Kompleks Su Dağıtım şebekelerinin Genetik Algoritma ile Optimizasyonu, *İMO Teknik Dergi*, 3851-3867, Yazı 253.
- Sevük, S. ve Altınbilek, D., (1977). Su Dağıtım şebekeleri Projelendirme ve Bilgisayarla Çözüm Esasları, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları*, No: 56.
- Simpson, A.R., Dandy, G.C., and Murphy, L.J., (1994). Genetic algorithms compared to other techniques for pipe optimization, *J. Water Resour. Plann. Manage.*, 120(4), 423-443.
- Suribabu, C.R., (2010). Differential evolution algorithm for optimal design of water distribution networks, *Journal of Hydroinformatics*, 12 (1), 66-82.
- Suribabu, C.R., (2012). Heuristic-Based Pipe Dimensioning Model for Water Distribution Networks, *Journal of Pipeline System Engineering and Practise*, 3(4), 115-124.
- Uz, F.E., (2014). *Izgara Sistemlerin Ateş Böceği Algoritması Optimizasyon Yöntemi ile Optimum Boyutlandırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2014.
- Vasan, A. and Simonovic, S.P., (2010). Optimization of Water Distribution Network Design Using Differential Evolution, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 279-287.
- Xin-She, Y., Kingshi, H. (2013). Firefly Algorithm: Recent Advances and Applications, *Int. J. Swarm Intelligence*, Vol. 1, No. 1, 36-50.
- Yang, X. S., (2008). *Nature-Inspired Metaheuristic Algorithms*, Luniver Press, UK.
- Yang, X.S. and Deb, S., (2009). "Cuckoo Search via Lévy Flights," *Nature & Biologically Inspired Computing*, pp. 210 - 214, 9-11 Dec. 2009.
- Yang, X.S., (2009). "Harmony Search as a metaheuristic algorithm Music-inspired harmony search: theory and application," 2009.
- Yang, X.S., (2009). Firefly Algorithms for Multimodal Optimization, *Proc. 5th Symposium on Stochastic Algorithms, Foundations and Applications*, (Eds. O. Watanabe and T. Zeugmann), Lecture Notes in Computer Science, 5792: 169-178.
- Yang, X.S., (2010). *Engineering Optimisation: An Introduction with Metaheuristic Applications*, John Wiley and Sons, USA.
- Yang, X.S., and He, X., (2013). Firefly algorithm: Recent advances and applications, *International Journal of Swarm Intelligence*, Inderscience Publishers, Artificial Intelligence and Intelligent Systems, Vol. 1, 36-50, Science, Engineering and Technology, 2013.
- Yang, X.S., (2014). *Nature-Inspired Optimization Algorithms*, 1st Edition," Elsevier, 20 Feb 2014.
- Yılmaz, V., (2015). *Su dağıtım Şebekelerinin Metasezgisel Yöntemlerle Optimizasyonu*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Zheng, F., Simpson, A.R. and Zecchin, A., (2011). Performance Study of Differential Evolution with Various Mutation Strategies Applied to Water Distribution System Optimization, *World Environmental and Water Resources Congress 2011*, California-ABD, 166-176.
- Zheng, F., Simpson, A.R. and Zecchin, A., (2012). A performance comparison of differential evolution and genetic algorithm variants applied to water distribution system optimization, *World Environmental and Water Resources Congress 2012*, New Mexico, 2954-2963.
- Zheng, F., Zecchin A.C. and Simpson, A.R., (2013). Self-Adaptive Differential Evolution Algorithm Applied to Water Distribution System Optimization, *Journal of Computing in Civil Engineering*, 148-158.

Salıpazarı ve Çevresinde (Samsun/Türkiye) Doğal Olarak Yetişen Bitkilerin Etnobotanik Özellikleri[†]

Esra Demir¹, Burak Sürmen^{2*}, Harun Özer¹, Hamdi Güray Kutbay³

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

²Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Karaman, Türkiye

³Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye

Geliş Tarihi: 16.06.2017

Kabul Tarihi: 20.10.2017

***Sorumlu Yazar:** burakurmen@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, Samsun Salıpazarı İlçesi ve çevresinde doğal olarak yetişen yenilebilir yabancı otlar belirlenmiştir. Çalışma 2015 ve 2016 yıllarında yürütülmüştür. İlk olarak yerel pazarlar daha sonra köylerde yaşayan insanların topladıkları yabancı yenilebilir bitkiler araştırılmıştır. 12 familyaya ait 14 tür belirlenmiştir. Ayrıca bu yabancı bitkilerin etnobotanik özellikleriyle kullanımını belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, yerel isimleri, kullanılan kısımları ve kullanım amaçları tespit edilmiştir. Sonuç olarak alandan toplanan bitki örneklerinin değerlendirilmesiyle yiyecek olarak kullanılan 14 yabancı bitki türü tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Etnobotanik, Salıpazarı, Yabancı bitkiler.

Ethnobotanical Characteristics of Naturally Growing Plants in Salıpazarı and its Environments (Samsun/Turkey)

Abstract

In this study, we determined vegetable wild plants which are naturally grown in Samsun Salıpazarı Country and its environments. We carried out this study between in 2015 and 2016. Firstly, we visited the county public markets and secondly we researched vegetable wild plants which collected by indigenous people in villages. 14 taxa belonging to 12 families were determined. Usages of the plants which are ethnobotanical features were determined. And it has been listed local names, using parts and using purposes. As a result of the evaluation of the collected plant samples from the area it has been identified as 14 natural plant food is used.

Keywords: Ethnobotanic, Salıpazarı, Wild plants.

[†] Bu çalışmanın bir bölümü International Symposium on Biodiversity and Edible Wild Species'de özet bildiri olarak sunulmuştur.

1. Giriş

Dünya’da insan nüfusunun hızla artış göstermesi ile birlikte bitkisel kaynakların bilinçsizce kullanımı, yerel çeşitlerin yerini ıslah sonucu elde edilen yeni çeşitlerin alması, yabancı ot ilaçlarının kullanımı, doğal afetler ve şehirleşme bitki gen kaynaklarının azalmasına ve hızla kaybolmasına sebep olmaktadır (Balkaya ve Yanmaz, 2001; Özgen ve ark., 2004; Civelek, 2011). Bu durum bitki gen kaynaklarının korunması çalışmalarını arttırdığı gibi farklı kullanım alanı olan yeni bitki türlerini de ortaya çıkarmaktadır.

Türkiye, fitocoğrafik konumu (Avrupa Sibiryası, İran-Turan ve Akdeniz Fitocoğrafik Bölgeleri) nedeniyle bitki gen kaynağı bakımından zengin bir ülkedir. Yaklaşık 12.000 bitki türünün bulunduğu Türkiye, tek başına Avrupa Kıta Florası’na eş bitki çeşitliliğine sahiptir (Kutbay ve ark., 2014). Ayrıca dünya genelinde gıda olarak tüketilen bitkilerin 20 civarında türden elde edildiği bildirilirken, gıda olarak tüketilen yabancı bitki türlerinin sayısının ise 10.000’in üzerinde olduğu rapor edilmiştir (Yücel ve ark., 2011). Türkiye’nin bitki çeşitliği dikkate alındığında, ülkemizde henüz rapor edilmeyen fakat gıda olarak kullanılan birçok yabancı bitkinin varlığı kaçınılmazdır.

Son yıllarda tüm dünyada doğal beslenmeye doğru bir eğilim gelişmiştir. Bu eğilimin artması ve hızlı nüfus artışı ile birlikte ortaya çıkan beslenme sorunları karşısında sebze olarak tüketimi yapılan yabancı otların önemi artmıştır (Kaya ve İncekara, 2000). Sebze olarak tüketilen yabancı sebzelerin besin içeriklerinin birçok kültür sebzesine oranla yüksek olması bu artışa katkı sağlamıştır (Lyimo ve ark., 2003; Civelek, 2011; Kibar ve Temel, 2015). Dolayısıyla bu bitkiler eskiye oranla pazarlarda, manavlarda daha fazla satılmaya başlanmıştır (Kaya ve İncekara, 2000). Bu eğilimin güç kazanması ile dikkatler doğada kendiliğinden yetişen kültüre alınmamış bitkilere de yönelmeye başlamıştır (Altay ve Karahan, 2012). Ülkemizde doğada kendiliğinden yetişen otsu bitkilerin sebze olarak tüketimi oldukça yaygındır. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de doğal florada bulunan bitkilerin halk arasında tedavi amaçlı, gıda, çay, bahara vb., olarak kullanımı uzun yıllardan beri süregelen geleneksel kültürel zenginliğimizin bir parçası olmuştur. Ancak bu olgu şehirleşmeyle paralel olarak kaybolmaya başlamıştır (Faydaoğlu ve Sürücüoğlu, 2011).

Yenilebilen yabancı bitkilerle ilgili sahip olduğumuz kültürel mirasın korunması ve gelecek nesillere aktarılabilmesi için, tür ve çeşitlerimizin kayıt altına alınması oldukça önemli bir konudur. Bu konunun hayata geçirilmesi için ise bahsedilen bitkilerin halk tarafından çeşitli kullanım şekillerinin tespit edileceği etnobotanik çalışmaların ülke genelinde başlatılarak sürdürülmesi gerekmektedir (Kargıoğlu ve ark., 2008; Satıl ve ark., 2008).

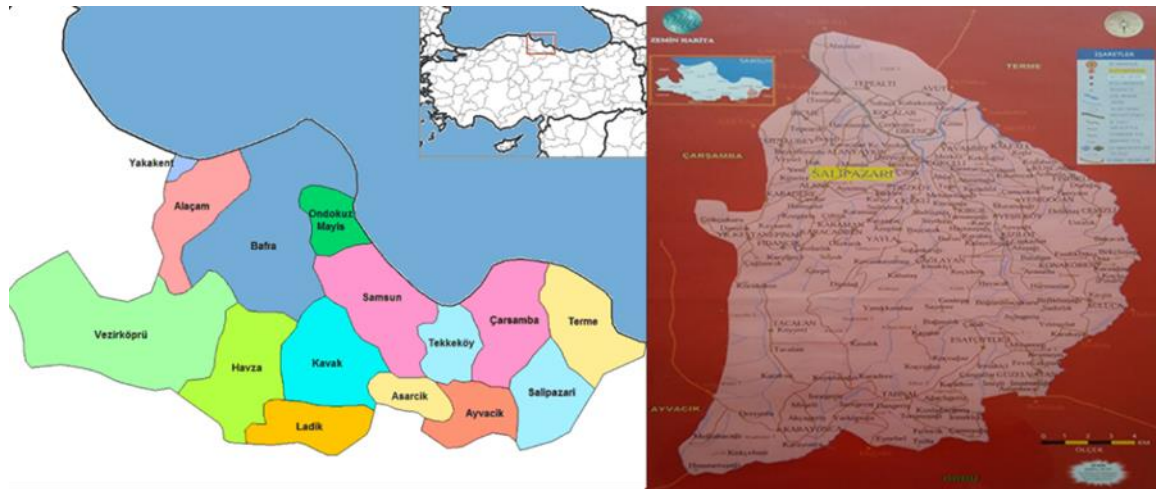
Tüm bu sebeplerden dolayı araştırmacıların bu konuya önem vererek gerekli çalışmaları yapmaları oldukça önem arz etmeye başlamıştır. Bu konunun önemini fark eden araştırmacılar farklı bölgelerde çalışmalar yürütmüşlerdir. Fakat Samsun’un Salıpazarı İlçesi’ndeki yenilebilir otların

belirlenmesi ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Araştırmanın yürütüleceği Salıpazarı İlçesi, Davis'in belirlemiş olduğu kareleme sistemine göre A6 karesinde ve Avrupa Sibiryaya Fitocoğrafik Bölgesinin Öksin alt fitocoğrafik bölümünde yer almaktadır. Nüfus yoğunluğu çok fazla olmayan ilçenin kuzey kesimleri düzlük, güneyi ise engebeli yapıya sahiptir. Yeşil Çay ile Terme Çayı ilçe merkezinde kesişmektedir. İklimi açısından Salıpazarı'nı iki kısımda değerlendirmek mümkündür. Ovalık kesimlerde tipik Orta Karadeniz iklimi hâkim olmakla beraber, yazlar serin, kışlar ılık geçmektedir. Fakat yüksek kesimlere çıkılmaya başlandıkça iklim sertleşir. Kışın 2 m'yi aşan kar yağışı gözlemlenebilir. İlçe arazisinin %80'i engebeli-dağlık konumda ve son derece gür ve yeşil bir bitki örtüsüne sahiptir. Fındık bahçeleri başta olmak üzere ormanlık alanlarda meşe, kızılğaç, kestane ağaçları yörede büyük yer kaplar. Bunların yanı sıra bu ağaçların arasında çok çeşitli ot ve bitkilere de rastlamak mümkündür (Anonim, 2015).

Sonuç olarak yapılan bu çalışma ile daha önce taranmamış Samsun'un Salıpazarı İlçesi'nde doğal olarak yetişen, halk tarafından sebze olarak tüketilen yabancı bitki türleri belirlenerek, tür cins ve familyaları tespit edilmiş, yerel isimleri ve kullanım şekilleri kaydedilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Salıpazarı ve çevresi (Samsun/Türkiye) araştırma alanı olarak belirlenmiştir. Salıpazarı denize kıyısı bulunmayan yüzölçümü, yaklaşık 16.451 km² ve ilçe merkezi ortalama olarak 859.1 m yüksekliğe sahiptir (Şekil 1). Salıpazarı İlçesi'nin Samsun İli'ne uzaklığı ise 54 km'dir. İlçenin güneyinde Erbaa ve Akkuş, doğusunda Terme, batısında Ayvacık, kuzeyinde ise Çarşamba ilçeleri bulunmaktadır. Bu alan içinde yayılış gösteren ve bölge halkı tarafından çeşitli amaçlarla kullanılan yenebilir yabancı bitkiler materyal olarak seçilmiştir.



Şekil 1. Giresun Üniversitesi için örnek bir resim.

Arazi çalışması 2015 - 2016 yılları arasında yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak öncelikle ilçe halk pazarları gezilmiş ve sebze olarak satışı sunulan yabancı otlar tespit edilip bu otların toplandıkları yerler öğrenilmiştir. Sonrasında ilçenin çeşitli köylerinde yaşayan halk ile karşılıklı görüşmeler yapılarak sebzelerin yetiştiği diğer bölgeler belirlenmiştir. Araştırmada incelenecek olan sebzelerin yerel adları, toplanışı ve tüketimi hakkında yeterli bilgi ve tecrübeye sahip kişiler yardımı ile yeteri kadar materyal yöreden toplanmıştır.

Türlerin teşhisi için Flora of Turkey and the East Aegaen Islands (Davis, 1965-1985; Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000; Güner, 2012) adlı eserden yararlanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Salıpazarı İlçesinde 2015-2016 yılları arasında, ilçenin halk pazarlarında sebze olarak satışı sunulan yabancı otların toplandığı köyler belirlenmiştir. Daha sonra alınan bitki örneklerinin değerlendirilmesi sonucunda sebze olarak tüketilen toplam 14 adet bitki türü tespit edilmiştir. Bu bitkilerin yöresel adı, bilimsel adı, familyası, toplandığı yer ile yaşam süresi, hayat formu ve kullanılan kısmı alfabetik sıraya göre Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Salıpazarı’nda sebze olarak tüketilen yabancı otlar

Yöresel Adı	Latince Adı	Familya	Toplandığı Yer	Ömrü ve Formu
Civcılık	<i>Stellaria media subsp. media</i> L.	Caryophyllaceae	Kırgıl Köyü	Tek yıllık, otsu
Ebegümece	<i>Alcea apterocarpa</i> Boiss.	Malvaceae	Kocalar Köyü	Çok yıllık, otsu
Efelek	<i>Rumex crispus</i> L.	Polygonaceae	Salıpazarı merkez	Çok yıllık, otsu
Hindiba	<i>Taraxacum</i> butleri Van Soest	Asteraceae	Muslubey Köyü	Çok yıllık, otsu
Isırgan	<i>Urtica dioica</i> L.	Urticaceae	Tepealtı Köyü	Çok yıllık, otsu
Kaldırık, Galdirik	<i>Trachystemon orientalis</i> L.	Boraginaceae	Alanyaykın köyü	Çok yıllık, otsu
Kazayağı, Gazyek	<i>Oenanthe pimpinelloides</i> L.	Apiaceae	Kırgıl köyü	Çok yıllık, çalı
Kırçan, Melocan	<i>Smilax excels</i> L.	Liliaceae	Alanyaykın köyü	Çok yıllık, çalı
Medik	<i>Capsella bursa-pastoris</i> L.	Brassicaceae	Kocalar Köyü	Tek yıllık, otsu
Mendek	<i>Aegopodium podagraria</i> L.	Apiaceae	Yavaşbey Köyü	Çok yıllık, otsu
Nivik	<i>Arum italicum</i> Miller	Araceae	Kırgıl Köyü	Çok yıllık, otsu
Sakarca, Kuzguncuk soğanı	<i>Ornithogalum sigmoideum</i> Freyn et. Sint.	Liliaceae	Kocalar Köyü	Çok yıllık, otsu
Sirken, Hoşkıran pancarı	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	Amaranthaceae	Kalfalı Köyü	Tek yıllık, otsu
Taykuyruğu	<i>Equisetum arvense</i> L.	Equisetaceae	Kocalar Köyü	Çok yıllık, otsu

Buna göre 13 tür tohumlu, 1 tür ise (*Equisetum arvense* L.) tohumuz bitki türüdür. Yaşam süre tek yıl olan türler *Stellaria media* subsp. *media* L., *Capsella bursa-pastoris* L., *Amaranthus retroflexus* L. iken diğer türler çok yıllık türlerdir. Hayat formu çalı olan türler ise *Oenanthe pimpinelloides* L. ve *Smilax excelsa* iken diğer türlerin tamamı otsu formdadır. Türler toplam 12 familyaya dağılırken bunlardan Apiaceae, Liliaceae familyaları 2 türle diğer familyalar ise 1 türle temsil edilmektedir.

Bu çalışmada tespit edilen 14 türden bazıları semt pazarlarında yöre halkı tarafından satılmaktadır. Bunlar Kaldırık (*Trachystemon orientalis* L.), Kırçan (*Smilax excelsa* L.) ve Sirken (*Amaranthus retroflexus* L.) yabancı bitkileridir. Diğer 11 tür ise halk tarafından çevredeki ormanlardan ve açık arazilerden toplandığı tespit edilmiştir. Yenilebilir otların kullanılan kısımları ile yerel halkın bu bitkileri kullanım şekillerine dair bilgiler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Salıpazarı’nda sebze olarak tüketilen yabancı otlar kullanım kısımları ve şekilleri

Yöresel Adı	Kullanılan Kısım	Kullanım Şekli
Civcivlik	Taze yaprakları	Genel olarak yardımcı yemek olarak tüketilmektedir. Yoğurtlu salatası, soğanlı, bulgurlu, pirinçli veya yarmalı şekilde yemeği ya da ıspanak ile karıştırılıp baharatlarla yemeği yapılmaktadır.
Ebegümece	Taze yaprakları ve küçük sapları	Haşlama, soğanlı kavurma ve bölgede yetişen diğer otlarla karışık olarak, kırık buğday ile pişirme şeklinde tüketimi yapılmaktadır.
Efelek	Yaprakları	En fazla tüketim yapraklarından sarma yapılması şeklindedir. Ayrıca yaprakların haşlandıktan sonra kavrulduğu, yoğurtlama şeklinde, bölgede yetişmekte olan diğer otlarla karıştırılarak veya yarma veya buğday kırığı ile soğanlı olarak pişirilmektedir.
Hindiba	Kök boğazı üzerinden yapraklar	Yapraklar haşlanarak, soğanlı yemeği yapılmaktadır.
Isırgan	Taze yapraklar	Isırganın taze yaprakları fırınlarda kurutulmuş buğday unu ile karıştırılarak yağda kavrulması yapılmaktadır. Çorba ve haşlama şeklinde, kurutulup çay şeklinde tüketilmektedir. Yapraklarının suyu kaynatılıp 3 gün kadar ayazda bekletildikten sonra balla karıştırılıp sabah ve akşamları içilmektedir.
Kaldırık Galdırık	Taze yaprakları, çiçeği ve yaprak sapları	Yaprakları ile yumurtalı kavurma, fasulye ya da dövülmüş ceviz ile yemek, mısır yarması ile sarma, cacık ve yaprak sapları ile de turşu yapılmaktadır.
Kazayağı Gazyek	Taze yaprakları	Yaprakları ile yumurtalı veya yumurtasız kavurma, bulgur veya yarma ile sulu yemek, soğanlı ya da soğansız olarak haşlama, mıhlama, yeşil soğan, peynir ya da çökelek ile karıştırılıp börek iç malzemesi, turşu kurarak ve yoğurtlu sirkeli salata yapılarak tüketimi yapılmaktadır.
Kırçan Melocan	Taze sürgünler	Sürgünleri unlu-yumurtalı kavurma şeklinde, börek iç malzemesi olarak, haşlama yapılarak, sarımsaklı yoğurtlu kavurma şeklinde ve turşu yapılarak tüketilmektedir.
Medik	Kök boğazı üzerindeki yapraklar	Taze yapraklarından limonlu-sirkeli salatalar hazırlanmaktadır.
Mendek	Taze yapraklar ve küçük yaprak sapları	Kök boğazı üzerinden kopartılan yapraklardan haşlama veya kavurma yapılmaktadır.
Nivik	Taze yapraklar	Sulu, soğanlı yemeği yapıldığı ve kırık buğday ile pişirildiği, yörede tüketimi yapılan acuk pekmezi, ekşi erik karığı gibi ekşili ürünler ile birlikte tüketilmektedir.
Sakarca, Kuzuncuk soğanı	Soğan kısmı	Soğanları unla kızartılarak veya kavurma şeklinde de tüketilmektedir.
Sirken, Hoşkırpan pancarı	Taze yapraklar ve yaprak sapları	Sirken bitkisinin yaprakları kavrulmuş, yarma ya da bulgurla pişirilerek üzerine sarımsaklı yoğurt dökülerek, kavurulduktan sonra un ile kaplanarak kızartma yapılarak ve pırasa ile birlikte haşlanıp yemeğinin yapılması şeklinde tüketilmektedir.
Taykuyruğu	Yaprakları	Yapraklar kurutulmuş kaynatılıp çay olarak tüketilmektedir.

Tay kuyruğu (*Equisetum arvense* L.) 50 cm yüksekliğe kadar boylanabilen çok yıllık, rizomlu otsu bir bitkidir. Tahrip edilmiş alanlar ile su kenarlarını habitat olarak tercih ederler (Anonim,

2016). Yöre halkı tarafından pek kullanılmayan bu bitkinin yapılan araştırmalarda birçok hastalığın tedavisinde kullanıldığı tespit edilmiştir. Toprak üstü kısımlarının kurutularak sıcak su ile demlenip içilmesi başta idrar yolları rahatsızlıkları, bademcik iltihabı gibi bir çok hastalığa iyi geldiği tespit edilmiştir (Saraç ve ark., 2013). Ayrıca Egzama, çıban, kepek önleyici olarak kullanıldığı tespit edilmiştir (Kökçü ve ark., 2015).

Civcılık (*Stellaria media* subsp. *media* L.) bitkisi 10-40 cm yüksekliğe kadar boylanabilen tek yıllık, otsu bir bitkidir. Yaprakları karşılıklı ve hemen hemen sapsızdır. Çiçekleri dalların uçlarında oluşur, küçük ve beyaz renklidirler. Civcılık bitkisine yol kenarları, duvar dipleri ve bahçelerde bol miktarda rastlanmaktadır (Baytop, 1999). Yardımcı yemek olarak tüketilmektedir. Yoğurtlu salatası, soğanlı, bulgurlu, pirinçli veya yarmalı şeklide yemeği ya da ıspanak ile karıştırılıp baharatlarla yemeği yapılmaktadır (Demir, 2017). Kaynatılıp, süzülerek içilen civcılık, mide ülseri ve kabızlık rahatsızlıklarına iyi gelmektedir (Akyol ve ark., 2013).

Ebegümeçi (*Alcea apterocarpa* Boiss.) çok yıllık, otsu bir bitkidir. Bitkinin gövdesi çok dallı ve yaprakları uzun saplıdır. Habitatı, maki ve tarlalardır. Endemik özellik göstermektedir (Anonim, 2016). Bitkinin hasatı kök üzerinden yaprak sapsarı ile birlikte yapıldığı ve yöre halkı ile yapılan görüşmelerde ebegümeçi yapraklarının haşlama, soğanlı kavurma ve bölgede yetişen diğer otlarla karışık olarak, kırık buğday ile pişirme şeklinde tüketiminin yapıldığı saptanmıştır. (Demir, 2017). Öksürük giderici olarak yöre halkının kullandığı tespit edilmiştir.

Efelek (*Rumex crispus* L.) çok yıllık kuvvetli veya dik olarak yetişen 50-150 cm boyuna gelebilen bir bitkidir. İşlenmiş ve terk edilmiş arazilerde, su kenarlarında, kötü kullanılmış çayırarda yaygındır. İstilacı bir bitkidir. 2 veya 3 yıllık, otsu bir bitkidir (Serin, 2008). Endemik değildir (Anonim, 2016). Genellikle kök boğazından yaprak sapsarı ile birlikte hasat edilmektedir. Hasat yapılan yerdeki yöre halkından edinilen bilgilere göre efelek bitkisinin kullanımının en fazla yapraklarından sarma yapıldığı şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında haşlandıktan sonra kavurmasının yapıldığı, yoğurtla birlikte tüketildiği, bölgede yetişmekte olan diğer otlarla karışık olarak pişirildiği veya yarma veya buğday kırığı ile soğanlı olarak pişirildiği saptanmıştır. Böbrek enfeksiyonuna, jinekolojik hastalıkları, iç hastalıkları, şeker hastalığına karşı tedavi amaçlı kullanılmaktadır (Özgen ve ark., 2012).

Hindiba (*Taraxacum butleri* Van Soest), çok yıllık, otsu bir bitkidir. Yol kenarları, tarla ve kayalık alanları habitat olarak tercih ederler. Endemik değildir (Anonim, 2016). Kök boğazı üzerinden hasat edilmekte ve yaprakları tüketilmektedir. Yöre halkından edinilen bilgilere göre yapraklarının haşlama yapılarak, soğanlı yemeğinin yapılmasıyla tüketildiği belirlenmiştir. Safra akışını kolaylaştırıcı, kabızlığı giderici, kuvvetlendirici, temizleyici özelliklere sahiptir. Şeker hastalığına iyi gelmektedir (Baytop, 1999). Bitkinin içerdiği süt derideki nasır ve siğillerin giderilmesinde çok etkilidir. Çiçeklerinden elde edilen destile su ise derilerin temizlenmesinde ve

özellikle derideki çillerin giderilmesinde kullanılır. Sütü safra kesesi ve mesane taşlarını eritici özelliktedir aynı zamanda mesane iltihaplarına karşı çok etkilidir (Baytop, 1999).

Isırgan (*Urtica dioica* L.), çok yıllık, otsu bir bitki olup 30-150 cm kadar boylanabilmektedir. Geniş bir yayılış alanına sahiptir. Orman açıklıkları, kayalık-taşlık alanlar ve ırmak kenarları ile bahçelerde sıkça rastlanan bu tür istilacı gurubunda yer almaktadır (Serin, 2008). Endemik değildir (Anonim, 2016). Yöre halkından edinilen bilgilere göre ısırgan bitkisinin taze yapraklarının fırınlarda kurutulmuş buğday unu ile karıştırılarak yağda kavrulması şeklinde çorbası yapılarak, haşlamasının yapılması ve kurutulup çay olarak tüketiminin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca soğuk algınlığı ve öksürüğün doğal tedavisi için, suyunun kaynatılıp 3 gün kadar ayazda bekletildikten sonra balla karıştırılıp sabah ve akşamları içilebildiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Bu hastalıkların başında; romatizma, böbrek taşı, kanser, guatr, hemoroit, üriner sistem enfeksiyonları, mide rahatsızlıkları, bronşit, hipertansiyon, infertilite (kadınlar için), mide ağrısı ve gastrik ülser gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Özgen ve ark., 2012).

Kaldırık (*Trachystemon orientalis* L.) bitkisi yörede kaldırayak ya da galdirik olarak isimlendirilmektedir. Çok yıllık ve otsu olup, seyrek geriye dönük, dik tüylü, rizomlu gövdeye sahiptir. Kayın ormanları, nehir kenarları, nemli derin ve dar vadilerde 50-400 rakımlarda yetişmektedir (Serin, 2008). Endemik değildir (Anonim, 2016). Hasat edilen bölgedeki yöre halkı ile yapılan görüşmelerde kaldırık bitkisinin taze rizomları ile birlikte hasat edildiği ve yaprak, yaprak sapı ve çiçeklerinin ayrı ayrı ya da birlikte tüketilebildiği belirlenmiştir. Çiçeklerinin taze olduğu dönemde yine taze yaprakları ile birlikte yumurtalı kavurma, fasulyeli ya da dövülmüş ceviz ile yemeği yapılmaktadır. Ayrıca yapraklarından mısır yarması ile sarma yapıldığı, cacık yapımında kullanıldığı, yaprak saplarının da turşu olarak değerlendirildiği belirlenmiştir. İdrar arttırıcı olarak kullanılmasının yanında bağırsak rahatsızlıklarını tedavi edici olarak kullanılmaktadır (Saraç ve ark., 2013).

Kazayağı (*Oenanthe pimpinelloides* L.) bitkisi, Salıpazarı ilçe ve köylerinde çoğunlukla gazyek ismi ile bilinmektedir. Çok yıllık, otsu bir bitkidir. Endemik bitki değildir (Anonim, 2016). Yöre halkı kazayağı bitkisini en taze ve boylanmamış olduğu dönemde bıçakla kök boğazından kesilerek hasatı yapılmaktadır. Yapraklarının yumurtalı veya yumurtasız kavurmasının yapıldığı, bulgur veya yarma ile sulu yemeğinin yapıldığı soğanlı ya da soğansız olarak haşlanması şeklinde, mıhlama yapılarak, yeşil soğan, peynir ya da çökelek ile karıştırılıp börek iç malzemesi yapıldığı, turşu kurarak ve yoğurtlu sirkeli salata halinde tüketildiği saptanmıştır. Antibiyotik ve analjezik özelliklere sahiptirler (Genç ve Özhatay, 2006).

Kırçan (*Smilax excelsa* L.), çok yıllık, tırmanıcı-dikenli-çalı formunda ve istilacı olan bir türdür. 0-800 m yükseltilerde ormanlık ve çalılık alanlarda yayılım göstermektedir. Mayıs-Temmuz

ayında çiçeklenen kırçan, bezelye iriliğinde salkımsı meyvelere sahiptir. Meyveler olgunlaştığında, koyu kırmızı rengindedir (Serin, 2008). Endemik değildir (Anonim, 2016). Kırçan bitkisinin taze uç sürgünlerinin tüketildiği belirlenmiştir. Tüketim şeklinin; çoğunlukla unlu-yumurtalı kavurma şeklinde, börek iç malzemesi olarak, haşlama yapılarak, sarımsaklı yoğurtlu kavurma şeklinde olduğu ve turşu şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Özellikle meyvesinin beyin hücrelerinin yenilenmesini sağladığı tespit edilmiştir (Saraç ve ark., 2013)

Medik (*Capsella bursa-pastoris* L.) tek veya iki yıllık, otsu, 50-60 cm kadar boylanabilen bir bitkidir. Alt yaprakları düzensiz parçalı veya basit, çiçekleri küçük beyaz veya pembe, meyveleri üç köşeli, basıktır (Serin, 2008). Kurak olmayan bölgelerde, yol kıyılarında, çimenliklerde ve bahçe çimlerinin arasında yetişir (Eröztürk, 2004). Endemik değildir (Anonim, 2016). Bitkinin kolay sökülen kökleri ile birlikte hasat edildiği ve taze yapraklarının limonlu-sirkeli salata şeklinde tüketildiği belirlenmiştir. Kahvaltıdan önce balla demlendirilerek tüketildiğinde, böbrek rahatsızlıkları, bronşite iyi gelmektedir (Genç ve Özhatay, 2006)

Mendek (*Aegopodium podagraria* L.), çok yıllık ve otsu formda bir bitkidir. Salıpazarı ilçesi Koruluk alanları habitat olarak tercih eder. Endemik değildir (Anonim, 2016). Hasat edilen bölgedeki yöre halkı ile yapılan görüşmelerde bitkinin taze olduğu dönemlerde yapraklarının kök boğazı üzerinden kopartıldığı ve haşlama veya kavurma şeklinde tüketildiği belirlenmiştir. Gut ve eklem rahatsızlıklarında kullanılmaktadır (Duke ve ark., 2002).

Nivik (*Arum italicum* Miller), çok yıllık ve otsu formda bir bitkidir. Habitatı; çalılıklar arası ve koyaklardır. Endemik özellik göstermez (Anonim, 2016). Nivik yapraklarının kök boğazı üzerinden kopartıldığı ve genel olarak sulu yemeğinin, soğanlı ve kırık buğday ile pişirildiği ya da yörede tüketimi yapılan acuk pekmezi, ekşi erik karışığı gibi ekşili ürünler ile birlikte hazırlandığı ve bu şekilde tüketildiği belirlenmiştir. Hemoroit, kadın hastalıkları, kanser, ülser ve hemoroid tedavisinde kullanıldığı tespit edilmiştir (Genç ve Özhatay, 2006).

Sakarca (*Ornithogalum sigmoideum* Freyn et. Sint.) bitkisi 20-30 cm yükselebilen çok yıllık ve otsu bir bitkidir. Yörede kuzguncuk soğanı olarak da bilinmektedir. Endemik özellik göstermemektedir. Ormanlık ve çayırılık alanları habitat olarak tercih ederler (Anonim, 2016). Hasat edilen bölgedeki yöre halkı ile yapılan görüşmelerde bitkinin çoğunlukla soğan kısmının tüketildiği ve genellikle unla kızartma ya da kavurma şeklinde de tüketildiği tespit edilmiştir. Ayrıca yaprak ve çiçekleri sebze olarak tüketilir (Arslanoğlu ve Yalçın, 2009; Kızılarıslan and Özhatay, 2012). Birçok hastalığın tedavisinde kullanılan sakarca özellikle sinir hastalıkları, müşil kalp spazmı ve kalp düzenleyici ve koruyucu olarak kullanıldığı tespit edilmiştir (Sargın ve ark., 2013; Thaler ve ark., 2009; Baytop, 1999).

Sirken (*Amaranthus retroflexus* L.), tek yıllık, yükselici, dik gelişen ve otsu formda olan bir türdür ve 15-100 cm arasında boylanabilmektedir. Yol kenarları ve kültür yapılan alanlarda bulunur

(Serin, 2008). Endemik değildir (Anonim, 2016). Yöre halkı ile yapılan görüşmelerde bitkinin kavurmasının yapıldığı, yarma ya da bulgurla pişirilerek üzerine sarımsaklı yoğurt dökülerek tüketildiği, kavurulduktan sonra un ile kaplanarak kızartmasının yapılarak ve pırasa ile birlikte haşlanıp yemeğinin yapılması şeklinde tüketim şekillerinin olduğu belirlenmiştir. Romatizma tedavisinde kullanılmaktadır (De Natale ve Pollio, 2007).

Samsun ilinde yapılan benzer konulu araştırma sonuçlarına bakıldığında yabancı bitkilerin hasat olgunluğuna geldikleri dönemlerin birbiri ile benzeştiği ve yakın zamanlara denk geldiği görülmektedir (Civelek, 2011). Çalışmamızda ele alınan Mendek (*Aegopodium podagraria* L.) bitkisi Salıpazarı'nda Nisan-Mayıs aylarında hasat olgunluğundayken Civelek (2011) tarafından yapılan çalışmada aynı bitkinin Bafra'da bu olgunluğa Haziran ayına denk geldiği tespit edilmiştir. Aynı çalışma ile bitkilerin çiçeklenme zamanları karşılaştırıldığında efelek bitkisinin aynı dönemlerde çiçeklendiği tespit edilmiştir. Kaldırık (*Trachystemon orientalis* L.) bitkisinin ise lokasyona göre değişmekle birlikte yaklaşık aynı zamanlarda veya Salıpazarı'nda daha erken çiçeklendiği (Nisan-Mayıs) gözlemlenmiştir.

Kaya ve ark. (2004), Ege Bölgesi'nde sebze olarak tüketilen yabancı kuşkonmaz, sirken, yabancı hindiba, rezene, gelincik, çobandeğneği ve ebegümecinin içeriklerini ortaya koymak amacıyla yaptıkları çalışmalarda; yabancı bitkilerdeki demir, bakır, çinko ve mangan seviyelerini kültür bitkilerine göre daha yüksek tespit etmişlerdir.

Şekeroğlu ve ark. (2005) Ordu ve çevresinde doğadan toplanıp sebze olarak kullanılan ve yörede yoğun bir şekilde tüketilen bazı yabancı bitki türlerini, besin değeri bakımından inceleyen çalışmalarında bu bitkilerin mineral madde konsantrasyonları ve besin değeri yönünden geleneksel sebze bitkilerinden daha zengin olduğu tespit etmişlerdir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yürütmüş olduğumuz bu çalışmalar Salıpazarı ilçesinde yapılan ilk çalışma olası nedeniyle İlçede bulunan yenilebilir otlarla ilgili bir envanter niteliğindedir. Ayrıca 12 farklı familya ait bitki türünün yenilebilir ve tıbbi öneme sahip olması alanın hem bitki çeşitliliği hem de etnobotanik özellikler bakımından çeşitli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Brassicaceae familyasına ait olan *Capsella bursa-pastoris* L. türünün fitoremediasyon çalışmalarında hiperakümülatör bitki olarak kullanıldığı düşünüldüğünde bazı yenilebilir ve tıbbi bitkilerin daha çok önem kazandığı görülmektedir. Sonuç olarak, bitki çeşitliliğinin yüksek olduğu yurdumuzda bu tür etnobotanik çalışmalarının yapılması, çeşitli yörelerdeki kültürlerimizin ortaya konulması son derece önemlidir.

Çalışmamız ile özellikle kullanımları saptanan sebze olarak tüketilen yabancı bitkiler; ekonomik açıdan hem yöre insanlarına hem de ülkemize değerli katkılar sağlayabilecektir. Bitki

kullanımı bilgilerinin kaydedilerek envanterinin oluşturulması ile Salıpazarı ilçesinin zenginliği ortaya konulmuştur.

Kaynaklar

- Altay, V. ve Karahan, F. (2012). Tayfur Sökmen Kampüsü (Antakya-Hatay) ve çevresinde bulunan bitkiler üzerine etnobotanik bir araştırma. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 2(7), 13-28.
- Anonim (2015). <http://tr.wikipedia.org/wiki/Sal%C4%B1pazar%C4%B1>
- Anonim (2016). <http://www.tubives.com>
- Arslanoğlu, F. and Yalçın, T. (2009). The consumption of some plants gathered from nature in Eastern Black Sea Region. *VIII Field Crops Congress* (pp. 2469-253). Hatay, Turkey.
- Balkaya, A. ve Yanmaz, R. (2001). Bitki genetik kaynaklarının muhafaza imkânları ve tohum gen bankalarının çalışma prensipleri. *Çevre Koruma Dergisi*, 10(39), 25-30.
- Baytop, T. (1999). *Türkiye’de bitkiler ile tedavi* (2. Baskı). İstanbul: Nobel Yayınevi.
- Civelek, C. (2011). *Bafra Ovası’nda sebze olarak kullanılan yabancı bitkilerin toplanması, bazı besin içeriklerinin saptanması ve ıslah amaçlı olarak değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Davis, P. H. (1965-1985). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vols. 1-9). Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Davis, P. H., Mill, R. R., Tan, K. (1988). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol. 10). Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Demir, (2017). *Salıpazarı İlçesinde sebze olarak tüketilen yabancı bitkilerin toplanması ve tanımlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Duke, J. A., Bogenschutz-Godwin, M. J., du Cellier, J., Duke, P. A. K., (2002). *Handbook of medicinal herbs* (2nd ed.). Florida: CRC Press LLC.
- Eröztürk, N. (2004). *Tanrının sağlık bahçesi* (3. Baskı). İstanbul: Anahtar Kitaplar Yayınevi.
- Faydaoğlu, E. ve Sürücüoğlu, M. S. (2011). Geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* 11(1), 52-67.
- Genç, G. E., and Özhatay, N. (2006). An ethnobotanical study in Çatalca (European part of İstanbul) II. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3(2), 73-89.
- Güner, A. (2012). *Türkiye bitkileri listesi (Damarlı bitkiler)*. İstanbul: ANG Vakfı.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Başer, K. H. C. (2000). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol. 11). Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Kargıoğlu, M., Cenkcı, S., Serteser, A., Evliyaoğlu, N., Konuk, Kök, M. Ş., Bağcı, Y. (2008). An ethnobotanical survey of Inner-West Anatolia, Turkey. *Human Ecology*, 36(5), 763-777.
- Kaya, İ. ve İncekara, N. (2000). Ege Bölgesi’nde yiyecek olarak kullanılan bazı yabancı otların bileşimi. *Türkiye Herboloji Dergisi*, 3(2), 56-64.
- Kaya, İ., İncekara, N., Nemli, Y. (2004). Ege Bölgesi’nde sebze olarak tüketilen yabancı kuşkonmaz, sirken, yabancı hindiba, rezene, gelincik, çoban değneği ve ebegümecinin bazı kimyasal analizleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 14(1), 1-6.
- Kızıllarslan, Ç. and Özhatay, N. (2012) An ethnobotanical study of the useful and edible plants of İzmit. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 194-200.
- Kıbar, B. ve Temel, S. (2015). Evaluation of Mineral Composition of Some Wild Edible Plants Growing in the Eastern Anatolia Region Grasslands of Turkey and Consumed as Vegetable. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40, 56-66.
- Kökçü, B., Esen, O. and Uysal, İ. (2008). Medicinal plants sold in Çanakkale/Turkey city center herbalists. *Biological Diversity and Conservation*, 8(3), 80-91.
- Kutbay, H. G., Sürmen, B., Kılıç, D. D. ve İmamoğlu, A. (2014). The determination of rare species and risk categories in Nebyan Mountain (Samsun/Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, 7(2), 73-77.
- Lyimo, M., Temu, R. P. C. and Mugula, J. K. (2003). Identification and nutrient composition of Indigenous vegetables of Tanzania. *Plant Foods Human Nutrition*, 58, 82-92.
- De Natale, A. and Pollio, A. (2007). Plants species in the folk medicine of Montecorvino Rovella (inland Campania, Italy). *Journal of Ethnopharmacology*, 109(2), 295-303.

- Özgen, U., Kaya, Y. & Houghton, P. (2012). Folk medicines in the villages of Ilıca District (Erzurum, Turkey). *Turkish Journal of Biology*, 36(1), 93-106.
- Özgen, U., Kaya, Y. & Coşkun, M. (2004). Ethnobotanical studies in the villages of the district of Ilıca (Province Erzurum), Turkey. *Economic Botany* 58(4), 691–696.
- Saraç, D. U., Özkan, Z. C. & Akbulut, S. (2013). Ethnobotanic features of Rize/Turkey province. *Biological Diversity and Conservation*, 6(3), 57-66.
- Sargın, S. A, Selvi, S., Akçiçek, E. (2013) Investigations of Ethnobotanical aspect of Some Geophytes Growing in Alaşehir (Manisa) and Surrounding Area. *Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology*, 29(2),170-177.
- Serin, Y. (2008). Türkiye'nin çayır ve mera bitkileri. Ankara: Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müd. Yayınları.
- Satıl, F., Akçiçek, E. ve Selvi, S. (2008). Madra Dağı ve çevresinde etnobotanik bir çalışma. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 1(1), 31-36.
- Şekeroğlu, N., Özkutlu, F., Deveci, M., Dede, O. & Yılmaz, N. (2005). Evaluation of some wild plants aspect of their nutritional values used as vegetable in Eastern Black Sea Region of Turkey. *Asian Journal of Plant Sciences*, 5(2), 185-189.
- Thaler, K., Kaminski, A., Chapman, A., Langley T., Gartlehner G. (2009) Bach flower remedies for psychological problems and pain: a systematic review. *Complementary and Alternative Medicine*, 9(1), 16.
- Yücel, E., Güney, F. ve Yücel Şengün, İ. (2011). The wild plants consumed as a food in Mihalıççık district (Eskişehir/Turkey) and consumption forms of these plants. *Biological Diversity and Conservation*, 3(3),158-175.

***Polyommatus diana* (Lepidoptera, Lycaenidae) Kayseri İli Rhopalocera Faunası için İlk Kayıt ve Erkek Genital Morfolojisi**

Erol ATAY^{1*}, Mehmet ÇELİK²

¹Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Antakya, Hatay, Türkiye

²AdaMerOs Kelebek Türkiye, Kelebek Gözlem Topluluğu, Osmaniye, Türkiye. mehmet_celik_80@yahoo.com.tr

*Sorumlu Yazar: eatay@mku.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.07.2017

Kabul Tarihi: 20.09.2017

Özet

Kayseri ili Yahyalı ilçesi Düşmüş ve Gökölük Yaylalarında 1 Mayıs-15 Haziran 2017 tarihleri arasında yapılan kelebek gözlem çalışmalarında *Polyommatus diana* ilk kez tespit edilmiştir. Arazi ve laboratuvar çalışmaları şeklinde yürütülen bu çalışmada, türün erkek ve dişi bireylerinin ön ve arka kanatlarının renkleri ve desenleri anlatılmış, erkek genital organ preparatı hazırlanarak morfolojisi tarif edilmiş, dişilerin yumurta bıraktığı bitki tespit edilmiştir. Türü tanıtan fotoğraflar bu çalışmada ilk kez verilmiştir. *Polyommatus diana* Kayseri ili Rhopalocera faunası için ilk kayıttır.

Anahtar Kelimeler: *Polyommatus diana*, Lycaenidae, Lepidoptera

The First record for *Polyommatus diana* (Lepidoptera, Lycaenidae) in Kayseri Province of Turkey and Description of Male Genital Morphology of the Species

Abstract

Polyommatus diana was detected for the first time in the butterfly observations in Düşmüş and Gökölük Plateaus of Yahyalı District in Kayseri Province made between 1 May - 15 June 2017. This work carried out in the form of field and laboratory studies, the colors and patterns of the front and hind wings of male and female subjects were described, the male genital slide was prepared and the morphology was described and the host plant in which the females lay eggs was identified. Photographs introducing the species have given for the first time in this study. *Polyommatus diana* is the first register for Kayseri Rhopalocera fauna.

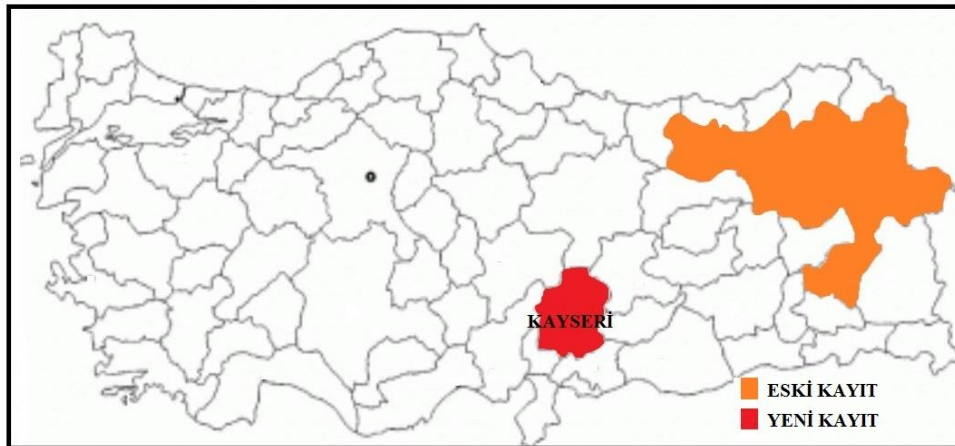
Keywords: *Polyommatus diana*, Lycaenidae, Lepidoptera

1. Giriş

Mavi kelebekler olarak bilinen Polyommatae (Lycaenidae) altfamilyası dört kabileyi (Lycaenesthina, Candalidini, Niphandini ve Polyommataini) kapsamaktadır. Bu kabileler arasında Polyommataini kabilesi en çok cinse sahiptir. Bu cinsler içinde de mavi kelebekler olarak bilinen *Polyommatus* cinsi kozmopolit olup yaklaşık 460 türü içermektedir (Talavera ve ark., 2013).

Avrupa ülkelerinde toplam 90 Lycaenidae türleri bulunurken ülkemizde 130 tür bulunmaktadır (Atay ve Ogur, 2011). Özden ve ark. (2008)'nin yaptığı çalışmada Türkiye'de 349, Lübnan'da 139, Yunanistan'da 232, Mısır'da 58 ve İsrail'de ise Rhopalocera türünün bulunduğu bildirilmiştir. Koçak ve Kemal (2006, 2007, 2009) yıllardır yapmış oldukları faunistik çalışmalarda Türkiye Rhopalocera tür sayısını dokuz familyaya ait toplam 405 tür olarak bildirmişlerdir. Aynı yazarların yapmış oldukları çalışmalar sonucunda Kayseri iline ait Hesperidae familyasından 17, Papilionidae familyasından 5, Pieridae familyasından 20, Nymphalidae familyasından 12, Libytheidae familyasından 1, Satyridae familyasından 24 ve Lycaenidae familyasından 62 olmak üzere toplam 141 tür listelenmiştir. Kayseri ili Polyommatus cinsi için toplam 33 tür bildirilmiş ve bu cinsin altcinsi olan *Neolysandra* için ise tek tür olan Çokgözlü Rus Mavisi (*Polyommatus (Neolysandra) coelestinus*) bulunmaktadır.

Ülkemizde *Polyommatus (Neolysandra) diana* (Miller, 1913) Ağrı, Erzurum, Gümüşhane, Kars, Bayburt, Bitlis ve Iğdır illerinde yaşamaktadır (Koçak ve Kemal, 2009; Tshikolovets, 2011) (Şekil 1). Von E. Miller *Lycaena diana* olarak isimlendirdiği türün type lokalitesini Aras Nehri Iğdır (7 erkek 3 dişi birey toplamış) olarak bildirmiş (Miller, 1912). Tshikolovets (2011), tür için çimenlik yamaçlar, subalpin çayırlar ve genellikle 1500-2600 metre arasında volkanik toprakları tercih ettiğini, yılda tek döl verdiğini, yaşadığı bölgeye göre mayıs ortasından temmuz sonuna kadar uçtuğunu bildirmiştir.



Şekil 1. *Polyommatus diana*'nın Türkiye'deki dağılımı.

Karaçetin ve Welch (2011) “Türkiye’deki Kelebeklerin Kırmızı Kitabı” adlı eserlerinde *P. diana*’yı Tehlikede (Endangered, EN) olarak sınıflandırmaktadırlar ve bu nedenle de neslinin doğada tükenme riskinin çok yüksek olduğunu bildirmektedirler.

2. Materyal ve Metot

Kayseri ili Yahyalı ilçesi gündüz kelebekleri (*Rhopalocera*) faunasının tespit edilmesi amacıyla, 1 Mayıs–15 Haziran 2017 tarihleri arasında kelebek fotoğraflama, gözlem ve örnek toplama çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma, araştırma arazi ve laboratuvar çalışmaları şeklinde yürütülmüştür.

2.1. Arazi Çalışmaları

1 Mayıs–15 Haziran 2017 tarihleri arasında Kayseri ili Yahyalı ilçesinin Düşmüş Yaylasının ve Gökölük Yaylasının farklı yükseklik ve bitki örtüsüne sahip lokalitelerinde sürdürülen çalışmamız, kelebek fotoğraflama, gözlem ve örnek toplama işleri Cumartesi ve Pazar günleri yapılmıştır. Kelebeklerin toplanmasında 45cm çapında ve 75cm derinliğinde sık gözenekli atraplar kullanılmıştır. Çalışmanın materyalini Canon EOS 70D dijital fotoğraf makineleri, çeşitli objektifler, alanında bulunan tek yıllık ve çok yıllık kültür ve yabani otlar, çalılar ve ağaçlar üzerinde bulunan ergin gündüz kelebekleri oluşturmaktadır. Gündüz yapılan arazi çalışmaları uygun hava koşullarında (yağışsız ve rüzgarsız) yapılmıştır. Kelebekler bitkiler üzerinde beslenirken, dinlenirken ve yumurta bırakırken fotoğrafları çekilmiştir. Koleksiyon için kelebekler atrap yardımıyla yakalanmıştır. Atrap içerisine alınan kelebekler 10x5x5 cm ebadındaki öldürme kavanozlarına alınmış, oradan da ayrı ayrı petri kutularına yerleştirilmiştir. Arazi çalışması sabahın erken saatinde başlayıp gün batımına kadar sürmüştür.

2.2. Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvara getirilen yeni yakalanmış ergin kelebekler, vücut suyunu kaybetmeden özel germe tahtalarında vücut büyüklüklerine göre 1 veya 2 numaralı böcek iğneleriyle iğnelenmiş ve ön ve arka kanat çiftleri usulüne uygun olarak gerilmiştir. Gerilen örneklerin kuruması için oda sıcaklığında, nemsiz ve karanlık bir yerde 2 hafta tutularak kurutulmuştur. Kuruması tamamlanan örnekler etiketlenerek saklama ve koleksiyon dolaplarına alınmıştır. Araziden toplanan bazı örnekler özellikle küçük olanlar hızlıca vücut suyunu kaybettiği için kanatları kırılğan hale gelebilmektedir. Bunlar petri kutularına tek tek alınarak özel solüsyonlu (küflenmeyi önleyici %2’lik fenollü su) filtre kağıtları yerleştirilmiştir. 24 saat sonra bu örneklerin de kanatları gerilmiştir. Kanatları gerilerek

bütün morfolojik özellikleri ön plana çıkan örneklerin teşhis edilmesi için dişi ve erkek bireylere ait genital organ preparatları hazırlanmıştır. Kelebeklerin iğnelenmesi, kanatlarının gerilmesi ve genital organ preparatları Atay (2006) 'ya göre yapılmıştır. Kelebek teşhisleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Zooloji Anabilim Dalı laboratuvarında tarafımızdan yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Polyommatus (Neolysandra) diana (Miller, 1913) Çokgözlü Diana Mavisi (Şekil 2.)

İncelenen Materyal: 2 ♂, 1 ♀; 11.06.2017; Kayseri Yahyalı (Aladağlar, Düşmüş Yaylası, 37°57'33" N; 35°20'08" E, 1883 m. ve Gökoluk Yaylası 37°55'57" N; 35°18'10" E, 2253 m.)

Konukçu Bitki: *Lathyrus brachypterus var. brachypterus* Celak, 1888 (Fabaceae)

Arazide Uçuş Dönemi: mayıs sonu temmuz başı.

♂ Kanat açıklığı 31 mm., vücut uzunluğu 12 mm.

♀ Kanat açıklığı 33 mm., vücut uzunluğu 11 mm.

Erkeklerde ön ve arka kanat üst zemini morumsu parlak mavidir; ön kanatların orta dış yarısı ve üst kenar boyu siyahımsı fümeye çalan renktedir. Arka kanat benzer renklenmeyi gösterir, ancak dış kenar çok az siyahımsı fümedir. Ön ve arka kanatların damarlarının üzeri hafif füme olup çok belirgindir. Ön kanat üzerinde siyah diksel benek oldukça belirgindir. Ön ve arka kanat altı siyahımsı gridir, ön kanat altında siyah beneklerden oluşan orta dış benek bandı arka kanattakine oranla daha büyüktür ve her benek ince beyaz halkalıdır. Kanat ortasında bulunan diksel benek siyahtır. Ön kanat kaidesinde çok küçük alanda yeşilimsi parlak mavi renklenme vardır. Arka kanat altı ön kanat altına benzerdir, ancak orta dış benek bandını oluşturan siyah benekler daha küçüktür ve anal açının yakınında birkaç benek eksik olabilir. Bazı bireylerde kanat altı dış kenara kadar bazılarında ise diksel benek civarına kadar yeşilimsi parlak mavi pulludur. Bu türü kolay tanımak için; arka kanat altında bulunan, çoğunlukla beyaz bazı bireylerde ise küçük siyah benekli diksel beneğinden orta dış benek bandına kadar uzanan çok ince beyaz renkte çizgiyi görmek yeterli olacaktır.

Dişilerde ön ve arka kanat üstü kahverengidir ve ön kanatta siyah diksel benek çok belirgindir. Arka kanatta birkaç tane silik mavi renkte kenar alt beneği bulunur. Bu bazı bireylerde görülmez. Ön ve arka kanat altı grimsi kahverengidir ve desenlenme erkeğe benzerdir, ancak orta dış benek bandını oluşturan benekler daha büyüktür. Arka kanat altında kanat bazalı erkeğe oranla daha az yoğun mavimsidir. Arka kanat diksel beneğin ince uzun beyaz çizgisi çok belirgindir.



Şekil 2. *P. diana*'nın erkek ve dişi kanat üstü ve kanat altı.

Erkek Genital Organı

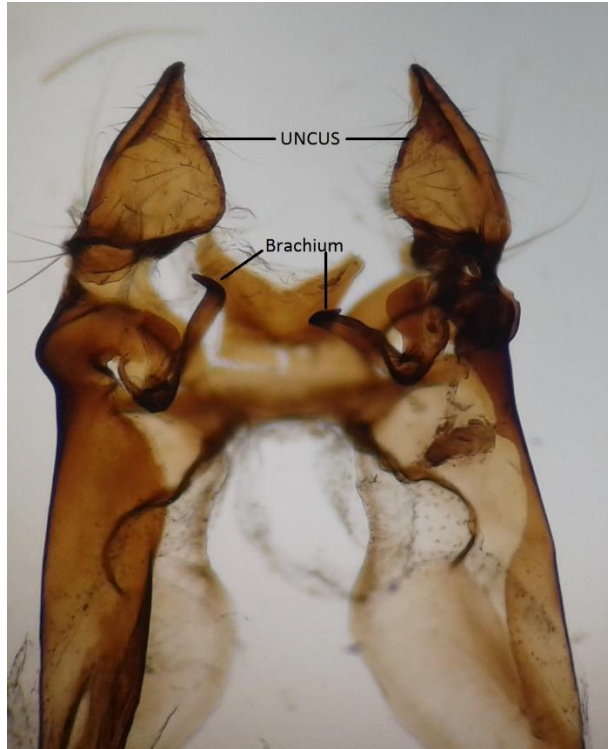
Aedeagus kısa, kalın ve silindirik çomak şeklindedir, orta kısım daha ince ön ve arka uçlar geniştir; uzunluğu genişliğinin 3.33 katıdır (Şekil 3.) Valva uzundur, uzunluğu genişliğinin 3.24 katıdır; üst kenar orta bölgede kuvvetlice köşe oluşturmuştur ve dış uca doğru kalınca içe kıvrılmıştır (Şekil 4.). Bu yapı uçta kuvvetlice aşağıya doğru kısa bükülerek kuş gagasına benzer bir şekil almıştır. Bu yapının hemen altında dışa doğru çıkıntı yapan zarımsı ventral katlanma oldukça belirgindir. Valva üzerinde az çok uzun ve sert kıllar bulunmaktadır. Kıllar üst ve alt kenarlarda daha uzundur. Valvanın orta kısmında zarımsı katlanma görülmektedir. Uncus oldukça geniş bir çift kürek şeklindedir ve üzerinde seyrek kıllar bulunmaktadır (Şekil 5.). Uncusun hemen altında bir çift kuvvetlice kıvrılmış ve uca doğru sivrilmiş çengel şeklinde brachium bulunmaktadır. Tegumen kısa ve geniştir. Vinculum ve saccus kitin yapıda olup incedir (Şekil 6.).



Şekil 3. Aedeagus'un yapısı.



Şekil 4. Valva'nın yapısı.



Şekil 5. Uncus'un yapısı.



Şekil 6. Erkek genital organının genel yapısı.

Arazi gözlem çalışmaları sırasında erkekler ve dişiler takip edilerek dişilerin yumurta bıraktığı bitki tespit edilmiştir. Dişiler Fabaceae familyasından *Lathyrus brachypterus* yapraklarının üstüne veya altına birer tane yumurta bırakmaktadır (Şekil 7.). Ülkemizde konuk bitkinin endemik iki alttürü bulunmaktadır. *Lathyrus brachypterus* var. *brachypterus* Celak, 1888 Hatay, Ankara, Kayseri, Adana, Kahramanmaraş ve Niğde illerinde yaygındır. *Lathyrus brachypterus* var. *hausknechtii* (Sirj., 1934)Doğu Anadolu'da yaygın olup Nigde, Tunceli, Erzurum ve Van illerinde bulunmaktadır (Devis, 1970).



Şekil 7. *P. diana*'nın yumurtası, konukçu bitkisi (*Lathyrus brachypterus* var. *brachypterus*) ve yaşam alanı.

4. Sonuç

Çokgözlü Diana Mavisi, Kayseri ilinde ilk kez 04.06.2017 tarihinde gözlemlenmiştir. *Polyommatus diana* Kayseri ili Rhopalocera faunası için yeni kayıttır. Türün dişilerinin konukçu bitki yapraklarına yumurta bırakmaları ilk kez bu çalışma ile fotoğraflanmıştır. Ayrıca, erkek bireylere ait genital organ morfolojisi de bu çalışmada tarif edilerek fotoğrafları verilmiştir.

Teşekkür

Arazi çalışmalarında bizlere yardımcı olan ve türü ilk fotoğraflayan Abdülkadir Şahin'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Atay, E. (2006). The Identity of *Parapoynx affinalis* (Guenée, 1854) (Lepidoptera, Crambidae, Nymphulinae) in Turkey. *Journal of Entomology*, 3 (1): 76-81.
- Atay, E., and Oğur E., (2011). Occurrence of species of Pyralidae and Crambidae in Cyprus. *Zoology in the Middle East*, 53, 79-86.
- Karaçetin, E. ve Welch, H. J. (2011). *Türkiye'deki Kelebeklerin Kırmızı Kitabı*. Doğa Koruma Merkezi, 125 pp., Ankara, Türkiye.
- Koçak, A. Ö. and Kemal, M. (2006). *Checklist of the Lepidoptera of Turkey*. Centre for Entomological Studies Ankara, 1: 1-196.
- Koçak, A. Ö. and Kemal, M. (2007). Revised and annotated checklist of the Lepidoptera of Turkey. Centre for Entomological Studies Ankara, 8: 1-150.
- Koçak, A. Ö. and Kemal, M. (2009). Revised checklist of the Lepidoptera of Turkey. Centre for Entomological Studies Ankara, 17: 1-150.
- Miller, Von E. (1912). Neue Rhopalocera aus Transkaukasien. *Deutsche Entomologische Zeitschrift Iris*. 16 (4), 220-222.
- Ozden O., Ciesla, W. M., Fuller, W. J., Hodgson, D. J. (2008). *Butterfly Diversity in Mediterranean Islands and in Pentadaktylos Pinus brutia Forest of Cyprus*. Biodivers Conserv, 17: 2821-2832.
- Talavera, G., Lukhtanov, V. A., Pierce, N. E. and Vila, R. (2013). Establishing criteria for higher-level classification using molecular data: the systematics of *Polyommatus* blue butterflies (Lepidoptera, Lycaenidae). *Cladistics*. 29, 166-192.
- Tshikolovets, V. V. (2011). *Butterflies of Europe and Mediterranean area*. Czech Republic: Tshikolovets Publications.

İlk Defa Sentezlenen Benzimidazol Türevlerinin Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi

Bahar BİLGİN SÖKMEN^{1*}, Tuğba SERTER¹, Demet ÇAKIR¹, Hakan BEKTAŞ¹

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, TÜRKİYE

*Sorumlu Yazar: bahar.sokmen@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 31.05.2017

Kabul Tarihi: 30.10.2017

Özet

Antioksidanlar, reaktif oksijen türlerinin oluşumunu ve bunların meydana getirdiği hasarı önlemek için vücutta bulunan savunma mekanizmalarıdır. Serbest radikalleri nötralize etmek için kullanılırlar. Antioksidan aktivitesinin varlığı, vücutta meydana gelebilecek çeşitli hastalıklara karşı savunma mekanizmasının var olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, ilk defa sentezlenen benzimidazol türevlerinin antioksidan aktiviteleri spektrofotometrik olarak incelendi. Benzimidazol türevlerinin antioksidan aktiviteleri, DPPH, ABTS radikal giderme aktivitesi ve indirgeme gücü gibi çeşitli antioksidan testleri ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar, BHT ve Trolox gibi sentetik antioksidanlarla karşılaştırıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda benzimidazol bileşiklerinden özellikle **2**, **5**, **6a**, **6b** ve **7b** nolu bileşiklerin antioksidan aktivite değerleri diğer bileşiklere oranla daha yüksek bulundu.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol Türevleri, Antioksidan Aktivite, DPPH Aktivitesi, ABTS Aktivitesi

Investigating of the Antioxidant Activity of Firstly Synthesized Benzimidazole Derivatives

Abstract

Antioxidant is a defence mechanism in the human body preventing the occurrence of oxygen types and the damage generated by them. They are used for neutralizing free radicals. The presence of antioxidants activity indicates the presence of the defense mechanism against the various diseases in the human body. In this study, activities of for the first time synthesized benzimidazole compounds antioxidant activities are investigated spectrophotometrically. The antioxidant activities of benzimidazole derivatives were investigated by different antioxidant tests such as DPPH radical scavenging activity, ABTS radical scavenging activity and reducing power. All results were compared with synthetic antioxidants such as BHT and Trolox. As the result of the study, antioxidant activity level of the compounds especially **2**, **5**, **6a**, **6b** and **7b** which are benzimidazole derivatives are found higher extent too there compounds.

Key Words: Benzimidazole Derivatives, Antioxidant, DPPH Activity, ABTS Activity.

1. Giriş

Farmakolojik endüstride, fonksiyonel özellikteki değerli bileşiklerin hızlı ve ekonomik olarak sentezlenmesine ilişkin teknolojiye ilgi gittikçe artmaktadır. Bu bağlamda ilaç kimyası teknolojik ilerlemelerden son derece yararlanmaktadır. Günümüz dünyasının ölümcül hastalıklarının tedavisi için sayısız kemoterapik madde geliştirilmiş ve kullanılmış olmasına rağmen, tümör hücrelerine karşı gelişen direnç bu hücrelerin yok edilmesini zorlaştırmıştır. Bu sebeple çoğu zaman hastalığın tamamen ortadan kaldırılması mümkün olmamaktadır. Buna rağmen ilaca dayalı tedavi yaklaşımları, hala en çok uygulanan yöntemleri oluşturmaktadır. Bu kapsamda potansiyel biyolojik özellikte maddelerin sentezi için etkili yöntemlerin geliştirilmesi günümüzün önemli bir ilgi alanıdır (Foye, 1995).

Hızla gelişen ve durmaksızın ilerleyen teknoloji, çevre kirliliği, radyasyon, kontamine sular, tarım ilaçları, ağır metaller ve canlı hücrelerdeki oksijen metabolizması gibi birçok etken insan vücudunda kaçınılmaz olarak serbest radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Serbest radikaller, oksijenin oldukça reaktif formları olup, vücut hücrelerini tahrip etmektedir. Bu da kalp damar hastalıkları, kanser, katarakt, diyabet, karaciğer tahribatı ve diğer pek çok hastalığa davetiye çıkarmaktadır. Bu hastalıkların tedavisi, öncelikle serbest radikallerin olumsuz etkilerini bertaraf etmek ve hastalıkların oluşumunu engellemekle gerçekleştirilebilir (Kasnak ve Palamutoğlu, 2015.).

Antioksidanlar serbest radikallerin etkilerini yok edici sistemlerdir. Vücutta reaktif oksijen türleri (ROT)'nin oluşumunu ve bunların meydana getirdiği hasarı önlemek üzere enzimatik veya enzimatik olmayan birçok endojen antioksidan savunma mekanizması bulunmaktadır. Bunun yanında bazı ilaçlar, vitaminler ve sentetik gıda antioksidanları da ekzojen antioksidanlar olarak değerlendirilebilir (Blois, 1958).

Benzimidazol halkası üzerinde yapılan farklı süstitüsyonlarla çok farklı farmakolojik etkiler ortaya çıkmakta olup bu durum araştırmacıların, her yıl artan oranlarda ilgisini çekmektedir. Bu ilginin nedeni, benzimidazol yapısının kimyasal olarak aktif olması ve türevlerinin farklı biyolojik etki göstermesidir. Bu farmakolojik aktiviteler arasında antihelmintik (Habernickel, 1992), antibakteriyel (Nofal ve ark., 2002), antiviral (Keurulainen ve ark., 2010), antifungal (Going ve Mayer, 1995), antihistaminik (Meanwell ve Krystal, 2007), antiprotozol (Kazimierczuk ve ark., 2002), antiülser (Patil ve ark., 2008), antikanser (Demirayak ve ark., 2011), antitüberküloz (Khairnar ve ark., 1981), antikonvülzan (antiepileptik) (Ramya ve ark., 2010), antidiyabetik (Hemalatha ve ark., 2006), antihipertansif (Kuba ve ark., 1993), antioksidan (Kuş ve ark., 2008), analjezik (Alagöz ve ark., 2004), anti-inflamatuar (Savall ve ark., 2010) ve tirozin kinaz inhibitörü (McBride ve ark., 2006) özellikleri sayılabilir. Ayrıca benzimidazol türevlerinin DNA yapısına bağlanma ilgisi

oldukça yüksek olması, benzimidazollerin biyolojik aktivite göstermesine neden olmaktadır (Chakrabarty ve ark., 2006).

Bu çalışmada, ilk kez sentezlenen benzimidazol türevlerinin DPPH ve ABTS radikal giderme ve indirgeme gücü antioksidan aktiviteleri incelendi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Dipotasyum hidrojen fosfat, potasyum dihidrojen fosfat, metanol, etanol, potasyum ferrisiyanür, potasyum persülfat, triklorasetikasid (TCA), demir (III) klorür Merck (Darmstadt, Germany) firması; 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH), ABTS (2,2'-Azino-bis(3-etilbenzenothiazoline-6-sülfonik asid), Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl chroman-2-carboxylic acid), dimetilsülfoksit (DMSO), bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) Sigma-Aldrich (Germany) firmasından sağlandı.

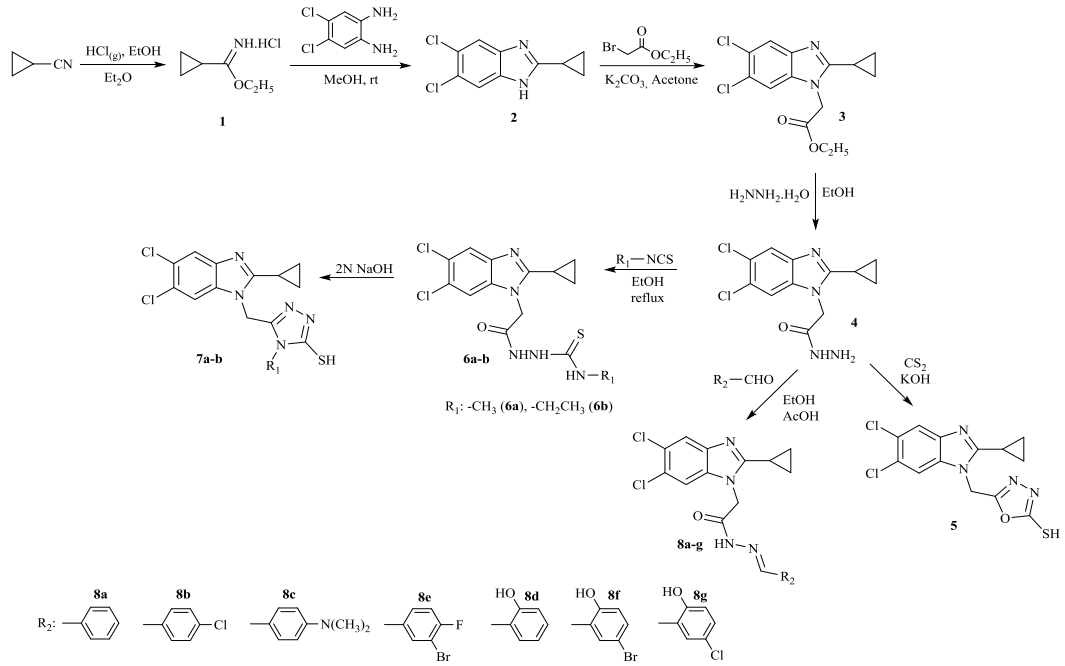
2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Antioksidan aktivite absorbans ölçümlerinde Shimadzu UV Mini-1240 model UV-VIS Spektrofotometrede cihazı kullanıldı. pH metre Butech, hassas terazi Sartorius, manyetik karıştırıcı Chiltern Hotplate HS 31, vorteks Velp Scientifica, çalkalamalı su banyosu Memmert, santrifüj Kubota 4200, sonik su banyosu için ise Selectra marka cihazlar kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Antioksidan Aktivite Yöntemleri

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1). Benzimidazol türevlerinin uygun bir çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), metanol, etanol, vs.) kullanılarak çözünmesi sağlandı. Çözünmüş haldeki türevler, yine aynı çözücü (DMSO) kullanılarak farklı konsantrasyonlara seyreltildi ve aşağıdaki çeşitli yöntemler kullanılarak antioksidan aktiviteleri spektrofotometrik olarak incelendi.



Şekil 1. Hedef Bileşiklerin Sentez Şeması (Menteşe ve ark., 2017)

DPPH Radikal Giderme Aktivitesi Tayini

20 mg/L DPPH, günlük olarak metanolde çözülerek hazırlandı. Bu çözeltiden 1,5 mL alınarak üzerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan benzimidazol türevlerinden 0,75 mL ilave edildi. 30. dakikada 517 nm’de spektrofotometrede köre karşı absorbans değerleri ölçüldü. Kontrol çözeltisi olarak 0,75 mL metanol ve 1,5 mL DPPH çözeltisi kullanıldı. Kör olarak sadece metanol, standart olarak Trolox kullanıldı.

Demir İndirgeme Gücü Tayini

Benzimidazol türevlerinin indirgeme gücü tayini Oyaizu metoduna göre yapıldı (Oyaizu, 1986). Standart ve benzimidazol türevlerinden belli bir konsantrasyon aralığında çözeltiler hazırlandı. Standart olarak BHT kullanıldı. Üzerine pH= 6,6 olan 0,2 M fosfat tamponundan 2,5 mL ilave edildi. Daha sonra % 1’lik potasyum ferrisiyanür çözeltisinden 2,5 mL ilave edilerek karışım çalkalamalı su banyosunda 50 °C’de 20 dakika inkübe edildi. Bu işlemten sonra reaksiyon karışımlarına 2,5 mL % 10’luk TCA ilave edildi ve tüpler karıştırıldı. 3000 rpm’de 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatandan 2,5 mL alınarak 2,5 mL destile su ve 0,5 mL % 0,1’lik demir (III) klorür ilave edildi ve 10 dakika bekletildi. Spektrofotometrede 700 nm’de köre karşı absorbans değerleri ölçüldü. Kör deney için 5 mL destile su alınarak, üzerine 2,5 mL demir (III) klorür çözeltisi ilave edildi.

Benzimidazol türevlerinin ve standartların indirgeyici güç eğrileri, konsantrasyon ve bu konsantrasyonlara karşılık gelen absorbanlar arasında çizildi.

ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini

1 mL destile suda 7,4 mM ABTS çözüldü, üzerine 2,6 mM potasyum persülfattan 1 mL ilave edilerek karıştırıldı ve 12-16 saat karanlıkta bekletildikten sonra bu karışımın üzerine 60 mL metanol ilave edildi. Bu çözeltinin 734 nm'de spektrofotometrede metanole karşı absorbanı okundu. Her deney için bu karışım günlük olarak hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan metanollü 2,850 mL ABTS çözeltisinin üzerine 150 µL benzimidazol çözeltisi konuldu. 2 saat karanlıkta bekletilip spektrofotometrede 734 nm'de absorban değerleri okundu. Standart olarak, Troloks kullanıldı. Kontrol olarak numune yerine metanol içeren reaksiyon karışımı kullanıldı (Arnao, 2000).

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada ilk defa sentezlenen benzimidazol türevi bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelendi.

Benzimidazol türevi bileşiklerinin DPPH ve ABTS radikal giderme aktiviteleri, Tablo 1'de verildi. DPPH serbest radikal giderme aktivitesinin **6b** ($IC_{50} = 189,66 \pm 53,51 \mu M$) ve **7b** ($IC_{50} = 118,85 \pm 117,15 \mu M$) bileşiklerinde en yüksek olduğu görüldü. ABTS radikal giderme aktivitesinin **6b** ($IC_{50} = 186,37 \pm 1,32 \mu M$) ve **7b** ($IC_{50} = 124,22 \pm 39,07$) bileşiklerinde en yüksek olduğu görüldü.

Tablo 1. Benzimidazol Türevi Bileşiklerin DPPH ve ABTS Radikal Giderme Aktiviteleri

Bileşikler	DPPH IC_{50} (μM)*	ABTS IC_{50} (μM)*
2	4718,76 \pm 990,10	1095,44 \pm 196,05
3	571,79 \pm 26,94	269,10 \pm 22,01
4	814,85 \pm 57,06	270,25 \pm 14,88
5	783,18 \pm 13,77	270,25 \pm 14,88
6a	584,82 \pm 64,60	216,43 \pm 5,93
6b	189,66 \pm 53,51	186,37 \pm 1,32
7a	2218,62 \pm 118,39	286,71 \pm 17,23
7b	197,41 \pm 6,04	124,22 \pm 39,07
8a	2527,59 \pm 590,60	467,58 \pm 36,48
8b	6619,78 \pm 23,35	1851,27 \pm 234,95
8c	831,61 \pm 16,51	490,41 \pm 1,40
8d	3700,84 \pm 407,71	989,53 \pm 295,227
8e	1973,67 \pm 532,99	285,96 \pm 3,99
8f	3014,80 \pm 965,31	490,41 \pm 1,40
8g	2362,13 \pm 927,58	375,58 \pm 6,54
Trolox	132,03 \pm 9,75	214,55 \pm 24,56
Rutin	44,11 \pm 1,59	52,42 \pm 2,01

* Standart sapma.

Benzimidazol bileşiklerinin demir indirgeme gücü konsantrasyona karşı absorbans tablosu olarak değerlendirildi ve BHT ile aktiviteleri karşılaştırıldı. Bu değerler Tablo 2.'de verildi. Demir indirgeme gücü radikal giderme aktivitesinin **6a** (200 µg/mL konsantrasyondaki absorbans değeri $0,19 \pm 0,004$) ve **7b** (200 µg/mL konsantrasyondaki absorbans değeri $0,47 \pm 0,024$) bileşiklerinde en yüksek olduğu görüldü. Benzimidazol konsantrasyonu arttıkça indirgeme gücü de artmaktadır.

Tablo 2. Benzimidazol Türevi Bileşiklerin İndirgeme Gücü Aktiviteleri

Bileşikler	Konsantrasyon (µg/mL)	İndirgeme Gücü Absorbans Değerleri*	Bileşikler	İndirgeme Gücü Absorbans Değerleri*
2	50	$0,02 \pm 0,004$	6a	$0,14 \pm 0,002$
	100	$0,03 \pm 0,007$		$0,15 \pm 0,004$
	150	$0,05 \pm 0,004$		$0,16 \pm 0,010$
	200	$0,07 \pm 0,0007$		$0,19 \pm 0,004$
3	50	$0,06 \pm 0,002$	7b	$0,19 \pm 0,031$
	100	$0,08 \pm 0,004$		$0,28 \pm 0,012$
	150	$0,10 \pm 0,006$		$0,31 \pm 0,014$
	200	$0,13 \pm 0,009$		$0,47 \pm 0,024$
4	50	$0,08 \pm 0,003$	7a	$0,04 \pm 0,008$
	100	$0,13 \pm 0,006$		$0,08 \pm 0,005$
	150	$0,14 \pm 0,010$		$0,12 \pm 0,001$
	200	$0,19 \pm 0,001$		$0,14 \pm 0,008$
5	50	$0,07 \pm 0,004$	6b	$0,07 \pm 0,002$
	100	$0,08 \pm 0,006$		$0,08 \pm 0,004$
	150	$0,11 \pm 0,016$		$0,12 \pm 0,008$
	200	$0,17 \pm 0,012$		$0,14 \pm 0,006$
8a	50	$0,03 \pm 0,009$	8d	$0,03 \pm 0,005$
	100	$0,05 \pm 0,006$		$0,04 \pm 0,004$
	150	$0,07 \pm 0,006$		$0,06 \pm 0,003$
	200	$0,11 \pm 0,005$		$0,07 \pm 0,001$
8b	50	$0,02 \pm 0,004$	8f	$0,04 \pm 0,003$
	100	$0,04 \pm 0,004$		$0,05 \pm 0,007$
	150	$0,05 \pm 0,007$		$0,07 \pm 0,010$
	200	$0,06 \pm 0,0007$		$0,09 \pm 0,006$
8c	50	$0,04 \pm 0,011$	8g	$0,05 \pm 0,002$
	100	$0,05 \pm 0,007$		$0,07 \pm 0,009$
	150	$0,07 \pm 0,008$		$0,10 \pm 0,006$
	200	$0,08 \pm 0,002$		$0,12 \pm 0,004$
8e	50	$0,08 \pm 0,004$	BHT	$0,16 \pm 0,01$
	100	$0,09 \pm 0,009$		$0,21 \pm 0,02$
	150	$0,11 \pm 0,013$		$0,27 \pm 0,02$
	200	$0,16 \pm 0,009$		$0,31 \pm 0,03$

*Standart sapma

DPPH radikali, kararlı diyamagnetik molekül haline gelmek için bir elektron veya hidrojen radikali alan serbest bir radikaldir (Soares ve ark., 1997). Serbest radikaller lipid peroksidasyonda yer alırlar ve birçok kronik hastalıkta önemli rol alırlar (Halliwell ve Gutteridge, 1989). Bundan dolayı serbest radikalleri temizleme gücü önemli bir antioksidan özelliktir. Çalışılan benzimidazol bileşiklerinde DPPH oranı en yüksek **5** ve **6a** bileşiklerinde tespit edildi.

İndirgeyici güç, bitkinin potansiyel antioksidan aktivitesinin önemli bir göstergesidir. Ayrıca benzimidazol konsantrasyonu arttıkça indirgeyici güç aktivitesinde de artış gözlemlendi. Bu çalışmada, benzimidazol bileşiklerinden indirgeme gücünün en fazla olan **6a** ve **7b** nolu bileşiklerin sahip olduğu bulundu.

DPPH serbest radikali, doğal bileşiklerin serbest radikal süpürme aktivitesini belirlemek için kullanılmasına karşın; ABTS serbest radikali, genellikle çözünürlük ve girişim sorunu ortaya çıktığında ve DPPH temelli tayinler yeterli gelmediği zaman kullanılır (Osman ve ark., 2006). Bu çalışmada, ABTS radikal giderme aktivitesi en yüksek **2** ve **6b** bileşiklerinde görüldü.

Kerimov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; imidazol bileşiklerinin antioksidan aktiviteleri DPPH radikali süpürücü aktivitesi incelenmiş ve bileşiklerin her iki aktivite açısından orta derecede aktivite gösterdikleri izlenmiştir. 2-[(2-(4-Klorofenil)-*IH*-benzo[d]imidazol-1-il)metil]-5-(4-florofenil)-1,3,4-oksadiazol bileşiğinin ise incelenen imidazol bileşikleri arasında en aktif bileşik olduğu bulunmuştur (Kerimov ve ark., 2011).

Eş tarafından yapılan çalışmada; triazol türevlerinin antioksidan aktiviteleri (DPPH ve ABTS radikal giderme ve indirgeme gücü) incelenmiş ve bileşiklerin orta düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği (ABTS için $IC_{50} = 6480,25 \pm 65,13 \mu M$) bildirilmektedir (Eş, 2013).

Baltaş ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; farklı tür heterosiklik halkalar içeren, bazı benzimidazol türevi bileşiklerin, antioksidan radikal süpürme aktiviteleri (ABTS, DPPH), incelenmiş olup bileşiklerden bazılarının ABTS metoduna göre çok iyi radikal süpürme aktivitesi sergilediği bildirilmektedir (Baltaş ve ark. 2015).

Yapılan bu çalışmada ise; ilk defa sentezlenmiş 15 adet benzimidazol bileşiğinin antioksidan aktiviteleri; DPPH radikal giderici aktivite, demir indirgeme gücü ve ABTS radikal giderici aktivite gibi çeşitli antioksidan testler kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar, BHT ve Troloks gibi standart antioksidanlar ile karşılaştırılarak değerlendirildi. Benzimidazol bileşiklerinin her üç aktivite açısından orta derecede etki gösterdikleri belirlendi. Ancak incelenen bileşikler arasında **2**, **5**, **6a**, **6b** ve **7b** bileşiklerinin en aktif bileşikler oldukları saptandı.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Hızla gelişen ve durmaksızın ilerleyen teknoloji, çevre kirliliği, radyasyon, kontamine sular, tarım ilaçları, ağır metaller ve canlı hücrelerdeki oksijen metabolizması gibi birçok etken insan vücudunda kaçınılmaz olarak serbest radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Serbest radikaller, oksijenin oldukça reaktif formları olup, vücut hücrelerini tahrip etmektedir. Bu da kalp damar hastalıkları, kanser, katarakt, diyabet, karaciğer tahribatı ve diğer pek çok hastalığa davetiye çıkarmaktadır. Bu hastalıklara çözüm getirmek öncelikle serbest radikallerin olumsuz etkilerini

bertaraf etmek ve hastalıkların oluşumunu engellemekle gerçekleştirilir (Kasnak ve Palamutoğlu, 2015).

Antioksidanlar serbest radikallerin etkilerini yok edici sistemlerdir. Vücutta ROT'ların oluşumunu ve bunların meydana getirdiği hasarı önlemek üzere enzimatik veya enzimatik olmayan birçok endojen antioksidan savunma mekanizması bulunmaktadır. Bunun yanında bazı ilaçlar, vitaminler ve sentetik gıda antioksidanları da ekzojen antioksidanlar olarak değerlendirilebilir (Blois, 1958).

İnsan ve veteriner ilaçlarının yapımında antihelmintik olarak kullanılan benzimidazol önemli bir heterosiklik bileşiktir. Benzimidazol türevlerinin DNA yapısına bağlanma ilgisi oldukça yüksektir. Bu özellik, benzimidazollerin biyolojik aktivite göstermesine neden olmaktadır (Chakrabarty, 2006).

Sonuç olarak, bu çalışmada ilk defa sentezlenmiş benzimidazol bileşiklerinin bütün testlerde antioksidan aktivite gösterdiği ve iyi bir antioksidan kaynağı olabileceği ve literatüre önemli bir katkı sağlandığı görüşüne varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmayı **FEN-BAP-C-200515-10** numaralı proje ile destekleyen Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- Alagöz, Z.G., Can-Eke, B., Coban, T., Iscan, M., Büyükbingöl, E. (2004). Antioxidant properties of novel benzimidazole petinoids. *Archives of Pharmaceutical Pharma Medicinal Chemistry*. 337: 188-192.
- Arnao, M.B., (2000). Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals. A practical case. *Trends in Food Science and Technology*. 11: 419-421.
- Baltaş, N., Menteşe, E., Pakyıldız, S., Yılmaz, F. (2015, Mart). Yeni benzimidazol türevi bileşiklerin sentezi, antioksidan özellikleri ve klinik öneme sahip bazı enzimler üzerine inhibisyon etkilerinin incelenmesi. *3.İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Rize-TURKEY*.
- Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 26: 1119-1200.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie/Food Science and Technol*, 28: 25-30.
- Chakrabarty, M., Karmakar, S., Mukherji, A., Arima, S., Harigaya, Y. (2006). Application of sulfamic acid as an eco-friendly catalyst in an expedient synthesis of benzimidazoles. *Heterocycles*. 68: 967-974.
- Eş, S. (2013). İlk defa sentezlenen 1,2,4-triazol schiff bazı bileşiklerinin antioksidan, anti-elastaz ve anti-tirozinaz aktivitelerinin incelenmesi. *Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, pp. 92, Giresun.
- Foye, W.O. (1995). Cancer Chemotherapeutic Agents. *American Chemical Society*. 1-212.
- Demirayak, S., Kayagil, I., Yurttaş, L. (2011). Microwave supported synthesis of some novel 1,3-diarylpyrazino[1,2-a]benzimidazol derivatives and investigation of their anticancer activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46 (1): 411-416.
- Going, C.J., Mayer, V.W. (1995). Induction of chromosome loss in *saccharomyces cerevisiae* strain D61.M by selected benzimidazole compounds. *Mutation Research*. 343: 185-199.

- Habernickel, V.J. (1992). Alkyl-5-heterocyclic-benzimidazolyl-carbamate derivatives. *Drugs made in Germany*, 35: 97.
- Hemalatha, S., Ayyappan, T., Shanmugam, S., Nagavalli, S., Kurubha, T.S. (2006). evaluation of antidiabetic and diuretic activity of polyherbal formulation. *Indian Journal of Trade Knowledge*. 5: 468-470.
- Kasnak, C., Palamutoğlu, R. (2015). Doğal antioksidanların sınıflandırılması ve insan sağlığına etkileri. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3: 226-234.
- Kazmierczuk, Z., Upcroft, J.A., Upcroft, P., Gorska, A., Starosciak, B., Agnieszka, L. (2002). Synthesis, Antiprotozoal and Antibacterial Activity of Nitro- and Halogeno-Substituted Benzimidazole Derivatives. *Acta Biochimica Polonica*, 49: 185-195.
- Kerimov, İ. (2011). Bazı yeni oksadiazol benzimidazol türevlerinin sentezi yapılarının aydınlatılması ve antioksidan aktivitelerinin değerlendirilmesi. *Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, pp. 143, Ankara.
- Keurulainen, L., Salin, O., Siiskonen, A., Kern, J. M., Alvesalo, J., Kiuru, P. and Maass, M. (2010). Design and synthesis of 2-arylbenzimidazoles and evaluation of their inhibitory effect against *Chlamydia pneumoniae*. *Journal of Medicinal Chemistry*. 53: 7664-7674.
- Khairnar, V.L., Lokhande, S.R., Khadse, B.G. (1981). Synthesis and antifungal and anti tubercular properties of some benzimidazole derivatives, *Chemical Abstract*. 95: 203833h.
- Kuba, K., Kohara, Y., Imamiya, E., Sugiura, Y., Inada, Y., Furukawa, Y., Nishikawa, K., Naka, T. (1993). Nonpeptide angiotensin-I receptor antagonists. synthesis and biological activity of benzimidazoles. *Journal of Medicinal Chemistry*, 36: 2182-2195.
- Kuş, C., Ayhan, K.G., Ozbey, S., Kaynak, F.B., Kaya, M., Coban, T., Can, E.B. (2008). Synthesis and antioxidant properties of novel n-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino and 4-methyl-2h-1,2,4-triazole-3(4h)-thione derivatives of benzimidazole class. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 16: 4294-4303.
- McBride, C. M., Renhowe, P. A., Heise, C., Jansen, J. M., Lapointe, G., Ma, S., Pineda, R., Vora, J., Wiesmann, M., Shafer, C.M. (2006). Design and Structure. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16: 3595-3599.
- Meanwell, N.A., Krystal, M. (2007). Respiratory syncytial virus: the discovery and optimization of orally bioavailable fusion inhibitors. *Drugs Future*, 32: 441-445.
- Menteşe, E., Bektaş, H., Bilgin Sokmen, B., Emirik, M., Çakır, D., Kahveci, B. (2017). Synthesis and molecular docking study of some 5,6-dichloro-2-cyclopropyl-1h-benzimidazole derivatives bearing triazole, oxadiazole, and imine functionalities as potent inhibitors of urease. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 27, 3014-3018.
- Nofal, Z.M., Fahmy, H.H. Mohamed, H.S. (2002). Synthesis, antimicrobial and molluscicidal activities of new benzimidazole derivatives. *Archives of Pharmacal Research Journal*. 25: 28-38.
- Osman, A.M., Wong, K.K.Y., Fernyhough, A. (2006). ABTS radical driven-oxidation of polyphenols: Isolation and elucidation of covalent adducts, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 346: 321-329.
- Oyaizu, M. (1986). Studies on products of browning reaction: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*. 44: 307-315.
- Patil, A., Ganguly, S., Surana, S. (2008). A Systematic Review of benzimidazole derivatives as an antiulcer agent. *Rasayan Journal of Chemistry*. 1 (3): 447-460.
- Ramya, V.S., Kallappa, M.H., Keri, S. (2010). Derivatives of benzimidazole pharmacophore: synthesis anticonvulsant. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 45: 1753-1759.
- Savall, B.M., Edwards, J.P., Venable, J.D., Buzard, D.J., Thurmond, R., Hack, M., McGovern, P. (2010). Agonist/antagonist modulation in a series of 2-aryl benzimidazole h₄ receptor ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20: 3367-3371.
- Soares, J.R., Dinis, T.C.P., Cunha, A.P., Almeida, L.M. (1997). Antioxidant activity of some extracts of *Thymus zygis*. *Free Radical Research*. 26: 469-478.

Giresun İli Yangın İstatistiklerinin İncelenmesi (2011-2016)

İlknur BEKEM KARA

Artvin Çoruh Üniversitesi, Borçka Acarlar Meslek Yüksekokulu, Artvin, Türkiye

Geliş Tarihi: 14.05.2017

Kabul Tarihi: 12.09.2017

Sorumlu Yazar: ilknurbekem@artvin.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Giresun'da meydana gelen yangın olaylarına ait istatistikler 2011-2016 periyodunda ele alınmış olup, yangınların yıllara göre dağılımı, yanan yerin inşa malzemesine göre cinsi, itfaiyenin yangına müdahale durumu ve yangın çıkış nedenleri araştırılmıştır. 2012 yılı örneklem alınarak yangınların aylara göre istatistiksel dağılımı oluşturulmuştur. Ayrıca, tüm yangınlar içinde en büyük orana sahip olan ev yangınları irdelenmiştir. Sonuç olarak 2011-2016 yılları arasında Giresun ilinde toplam 842 adet yangın olayının meydana geldiği, yangın çıkış nedenlerinde ilk sırada elektrik kontağının, ikinci sırada ise baca tutuşmasının yer aldığı, yangınların % 43'ünün başlangıçta söndürüldüğü, 2012 yılının ilk 3 ayında baca yangınlarının fazla olduğu, ev yangınlarının çoğunun betonarme yapılarda meydana geldiği tespit edilmiştir. Son olarak, yangın olaylarının azaltılması ile ilgili önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yangın, İstatistik, Giresun.

Investigation of Giresun Fire Statistics (2011-2016)

Abstract

In this study, fire statistics in Giresun were considered in 2011-2016 period, distribution of fires by years, burning place according to the building material, fireman's intervention situation and the causes of fire exits have been researched. Statistical distribution of fires by month was established taking the sample of 2012. In addition, home fires, which have the greatest amount of all fires, are examined. As a result, A total of 842 fire incidents took place in Giresun between 2011 and 2016, in the first place for the reasons of fire exit, the electrical contact, in the second place the chimney burning takes place, 43% of the fires were initially extinguished, in the first 3 months of the 2012 year, the chimney fires are high, most of the house fires have been found in reinforced concrete structures. Finally, proposals have been made for the reduction of fire incidents.

Keywords: Fire, Statistic, Giresun.

1. Giriş

İstatistik kavramı “Bir sonuç çıkarmak için verileri yöntemli bir biçimde toplayıp sayı olarak belirtme işi” ve “İlkelerini olasılık kuramlarından alarak elde edilen verileri grafik ve sayı biçiminde değerlendirmeye dayandıran matematiğin uygulamalı dalı, sayım bilimi” olarak tanımlanmaktadır (Türk Dil Kurumu, 2017). Bir bilim olarak istatistiğin temel görevlerinden biri, geçmiş ve şimdiki durumla ilgili toplanmış sayısal verileri, geliştirilmiş olan bazı tekniklerle analiz ederek gelecek hakkında karar vermemizi kolaylaştırmaktadır (Yıldızbakan, 2001). Yangın istatistikleri; yangın yönetmeliklerini anlamak, yangın olaylarının çıkmasını önlemek ve yangın kontrol yeteneğini geliştirmek açısından önemli bir faktördür. Türkiye’de tüm yangın istatistiklerine dair resmi bir kurum tarafından basılmış ya da yayınlanmış genel bir doküman bulunmamaktadır. Her il belediyesinde bulunan İtfaiye Daire Başkanlıkları’nda ya da İtfaiye Müdürlükler’inde yangın istatistikleri tutulmakta ve bunlardan bazıları belediyelerin web sitelerinde yayınlanmaktadır. Oysa diğer ülkelerde geçmişten günümüze yangın istatistikleri ile ilgili pek çok detaylı çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir.

2016 yılında yayınlanan 43 ülkenin içerisinde yer aldığı Dünya yangın istatistikleri raporunda; yangın sayıları, yangın oranları, yangınlara bağlı olarak meydana gelen sivil-İtfaiye personeli ölüm ve yaralanma vakalarına ilişkin 2010-2014 yıllarına ait sayısal verilerin olduğu görülmektedir. Örnek olarak; 2010 yılında 43 ülkede toplam 3164060 adet yangın olayı meydana gelmiştir. En büyük oran Amerika’ya aitken, bu istatistiğe giren ülkelerden bazıları Rusya, Japonya, Almanya, İtalya ve Ukrayna’dır. 2010-2014 yıllarında ortalama olarak yılda 21000 kişi yangın olaylarında hayatını kaybetmiştir (Brushlinsky ve ark., 2016).

Amerika’da 2015 yılında 1345500 adet yangın olayı meydana gelmiş, bu yangınlarda 3280 sivil hayatını kaybetmiş, 15700 sivil yaralanmıştır. Her 86 saniyede bir ev yangının meydana geldiği belirlenmiştir (NFPA, 2017). 2010-2014 yılları arasında Amerika’da meydana gelen ev yangınları incelendiğinde % 46’sının yangın çıkış sebebinin mutfakta bulunan pişirme ekipmanları (ocak, fırın vb.) olduğu tespit edilmiştir (Ahrens, 2016).

Türkiye’de 1998-2008 yılları arasında meydana gelen yangınların toplam sayısı 929165’tir. Bu yangınların çıkış sebepleri incelendiğinde; en büyük oranın yüzde 30 ile “sigara ve kibrit” olduğu görülmüştür. Çıkış sebeplerinde ikinci sırayı ise yüzde 19’luk oran ile “elektrik tesisatı” kaynaklı yangınlar almaktadır. Ayrıca, 1999-2008 yılları arasında Türkiye’de meydana gelen yangınlarda toplam 3237 kişi hayatını kaybetmiştir (Bekem ve ark., 2011).

Dikkatsizlik yüzünden çıkan yangınların sebepleri arasında özellikle sigara başta gelmektedir. İstanbul’da 1964 senesinde meydana gelen 1481 yangından 365’inin sigaradan çıkmış olduğu istatistiklerle sabittir. Ülke çapında ise 1982-1983 yılında çıkan 23506 yangından 4560 tanesinin

yine sigara izmaritlerinden çıkmış olduğu tespit edilmiştir. Sigara ateşinin ortalama sıcaklık derecesi 800°C civarında olup, söndürülmeden atılan sigaranın yanıcı, patlayıcı ve parlayıcı maddelere teması neticesinde yangın olayı meydana gelmektedir. Söndürmeden yere atılan bir izmaritin, rüzgâr tesirli sürüklenerek temas ettiği yanıcı maddeyi tutuşturduğu bir gerçektir (Bursa Büyükşehir Belediyesi, 2011).

2016 yılı İzmir’de meydana gelen yangın istatistikleri incelendiğinde % 14,9’unun elektrikten kaynaklandığı tespit edilmiştir (İzmir İtfaiye Daire Başkanlığı, 2017). Elektrik tesisatı ve elektrikli cihazlardan kaynaklanan yangınların nedenleri; tesisatlarının standartlara uygun yapılmaması ve uygun malzeme kullanılmaması, tesisatlarda sonradan yapılan eklemeler, çalışma olmayacağı zaman elektriklerin şalterden kapatılmaması, elektrik lambası, kablolar ve açma kapama düğmelerinde oluşan arızalar, kullanıcı hataları; ütünün fişte bırakılması, elektrikli ısıtıcıların yakınında çamaşır gibi yanıcı maddelerin bulundurulması, elektrikli aletlerin talimatına uygun kullanılmaması, kablolarda meydana gelen erimeler, sigortaların hatalı sarımı ve kullanımı ve aşırı yüklenme yapılması olarak sayılabilmektedir (İstanbul Büyükşehir Belediyesi, 2015).

Kocaeli İtfaiyesi tarafından 2009 yılında 224 baca yangının meydana geldiğini, 2010 yılının ilk 8 aylık döneminde 156 baca yangınına müdahale edildiğini ve baca yangınlarının en çok ocak, şubat, mart ve nisan aylarında meydana geldiğini belirtilmiştir (Kocaeli Büyükşehir belediyesi, 2010). Bacalarda oluşan birikintiler, yağlı atıklar ve endüstri atıklarının buldukları ortamda tutuşması yangın olayını beraberinde getirmektedir. Kendi kendine tutuşmanın nedenleri; “bacaların uygun yapılmaması, yer kazanmak için müşterek bacaların tercih edilmesi, dış duvarlar üzerinden yapılmaması, bacanın fazla meyilli olması, bacada çatlak oluşması, dâhili gaz çıkışına sebep olacak sert köşelerin oluşması, baca temizliklerinin ve kontrolünün yapılmaması, temizleme amacıyla bacaların yakılması” olarak sayılmaktadır (İstanbul Büyükşehir Belediyesi, 2015).

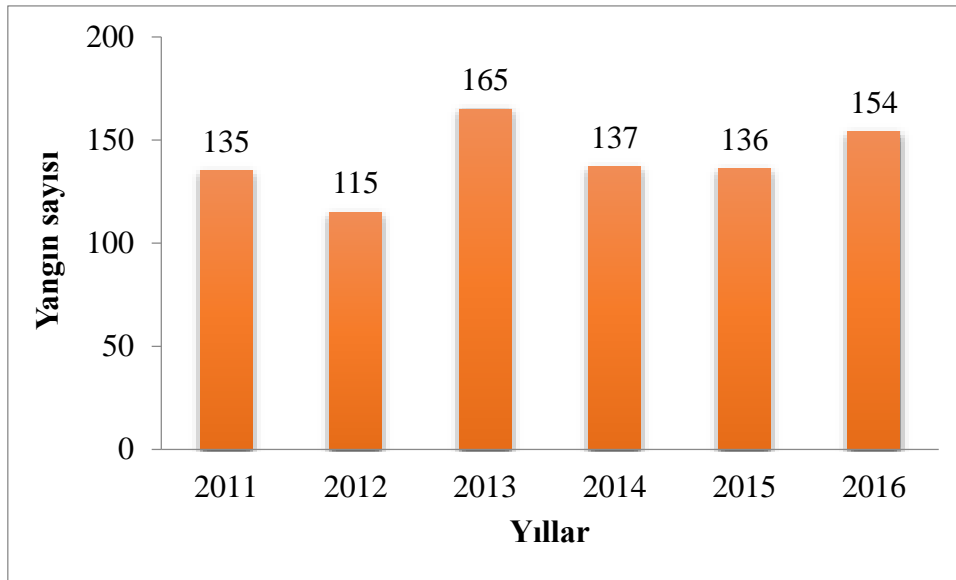
Bursa Büyükşehir Belediyesi tarafından yayınlanan istatistiklerde Nisan 2014 ayında 440 göreve çıkılmış olup, bunların 91’inin ev yangını, 33’ünün iş yeri, 38’inin araç yangını olduğu rapor edilmiştir. Yapılan tetkiklerde, yangınların 106’sının kimliği belirsiz kişi veya kişilerce çıkarıldığı tespit edilmiştir (Bursa Büyükşehir Belediyesi, 2014). Bir ya da daha fazla kişi tarafından, kişi veya kişilerin doğrudan can ve/veya malına zarar vermek üzere kasıtlı olarak çıkartılan yangınlar kundaklama ya da sabotaj kapsamında değerlendirilmektedir. Dünyada Amerika kundakçılıkta ilk sırayı almaktadır. Son 10 yılda yaklaşık olarak 500000 civarında kundakçılık olayı gerçekleşmiştir (Alkış, 2002).

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Giresun il merkezine ait son 6 yıllık yangın istatistikleri; yangın sayılarının yıllık dağılımı, yanan yere ilişkin bilgiler, yangın çıkış sebepleri, itfaiyenin yangına müdahale durumu, aylara göre yangın sayısı dağılımı açısından incelenmiştir. Ayrıca; tüm yangınlar içinde en fazla yeri olan ev yangınlarına ilişkin istatistikler irdelenmiştir. Sayısal veriler Giresun Belediyesi İtfaiye Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

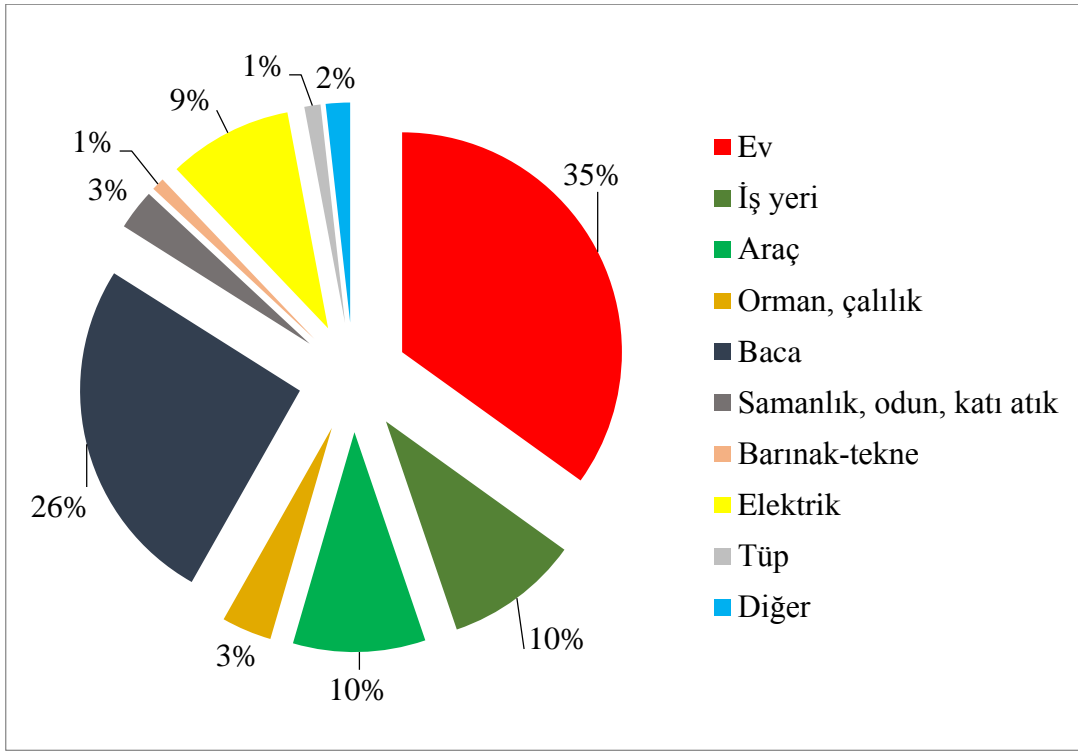
3. Bulgular ve Tartışma

Giresun'da 2011-2016 periyodunda meydana gelen yangınların yıllık dağılımı Şekil 1'de görülmektedir. 6 yıllık süreçte toplam 842 adet yangın olayı meydana gelmiştir. Yıllık ortalama yangın sayısı 140'tır.



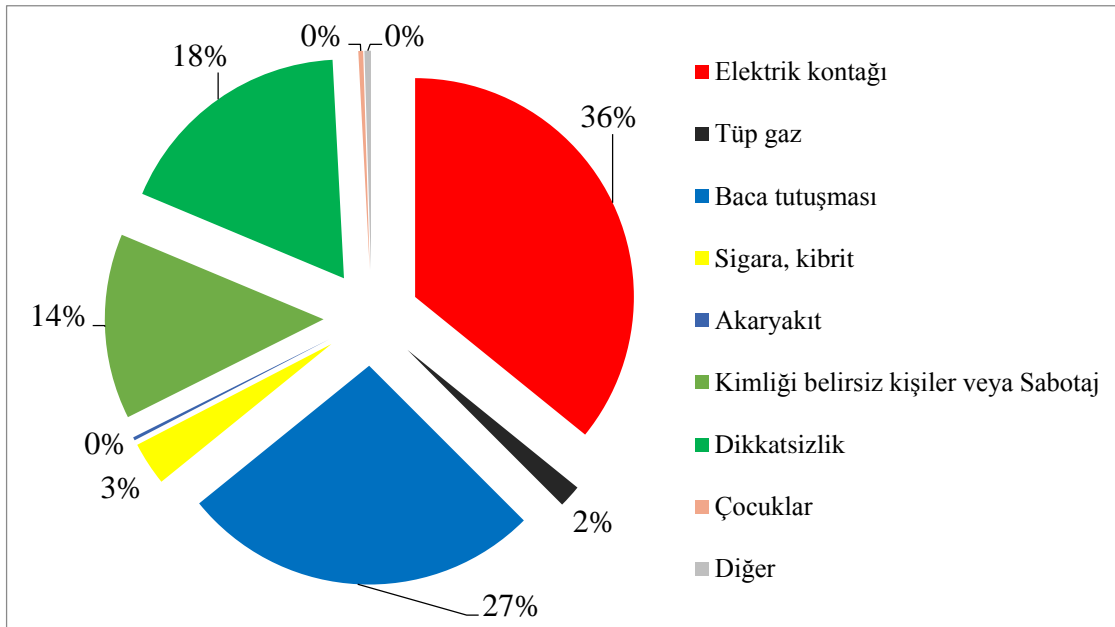
Şekil 1. Yangın sayılarının yıllık dağılımı.

Giresun'da meydana gelen yangınların türlerine göre dağılımı Şekil 2'de verilmiştir (2011-2016). Meydana gelen toplam 842 yangın olayının % 35'ini ev yangınları meydana getirmektedir. İkinci sırada ise % 26'lık oran ile baca yangınları bulunmaktadır. İş yeri ve araç yangınlarının oranı 6 yıllık süreçte % 10'luk dilimleri meydana getirmektedir. "Diğer" maddesinde bahsedilen yangın yerleri hurda, moloz, atık çöp vb. yangın olaylarıdır.



Şekil 2. Yangın türlerinin dağılımı, % (2011-2016)

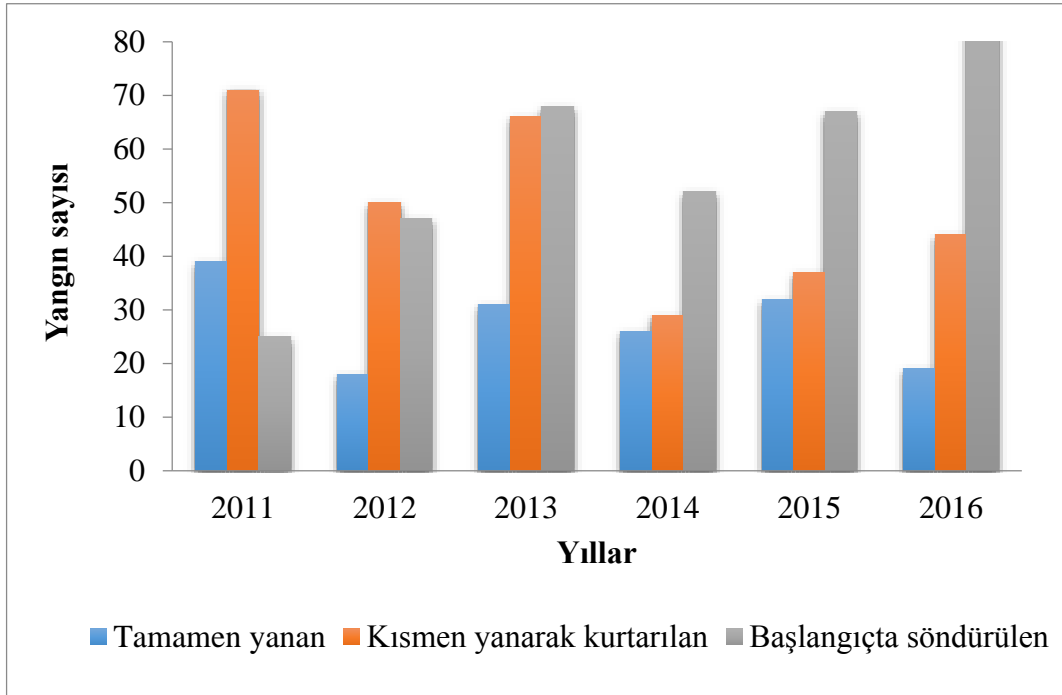
Meydana gelen yangınların çıkış sebepleri incelendiğinde (Şekil 3); ilk sırada % 36 ile “elektrik kontağı”, ikinci sırada % 27 ile “baca tutuşması”, üçüncü sırada ise % 18 ile “dikkatsizlik” faktörlerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Yangın çıkış sebeplerinin dağılımı, % (2011-2016)

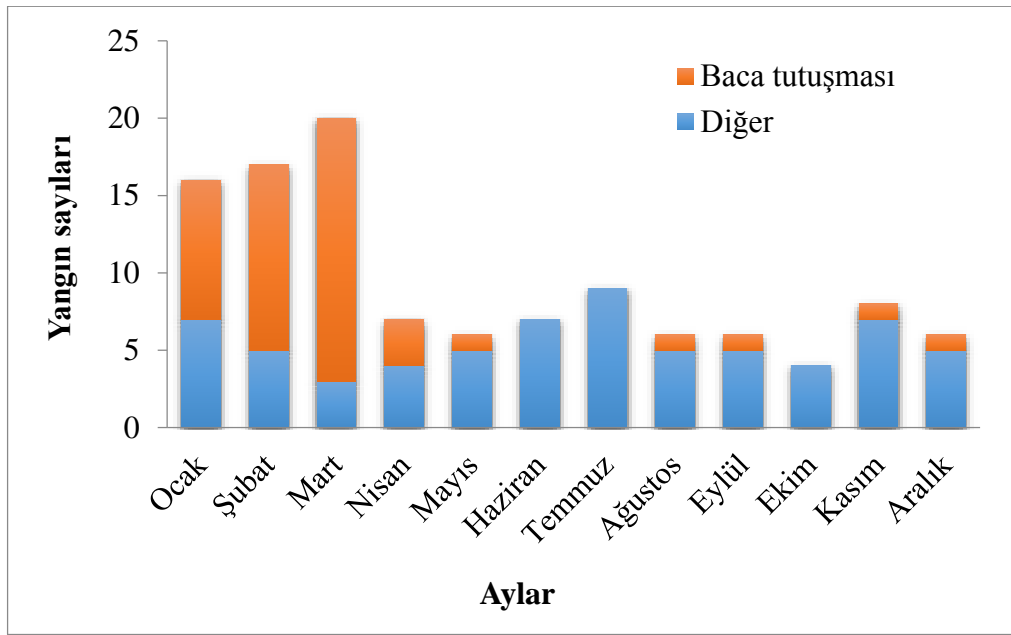
İtfaiye müdürlüğü tarafından tutulan yangın istatistiklerinde itfaiyenin yangına müdahale durumu üç başlık altında ele alınmaktadır. Bunlar “Tamamen yanan”, “Kısmen yanarak kurtarılan”

ve “Başlangıçta söndürülen” şeklindedir. 2011-2016 periyodunda meydana gelen 842 yangının % 43’ü başlangıçta söndürülmüş, % 37’si ise kısmen yanarak kurtarılmıştır. İtfaiye’nin yangın olaylarına müdahale durumunun yıllara göre dağılımı Şekil 4’te görülmektedir. Son 3 yılda “Başlangıçta söndürülen” yangın olaylarında artış olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 4. Yangın müdahale durumunun yıllara göre dağılımı (tüm yangınlar)

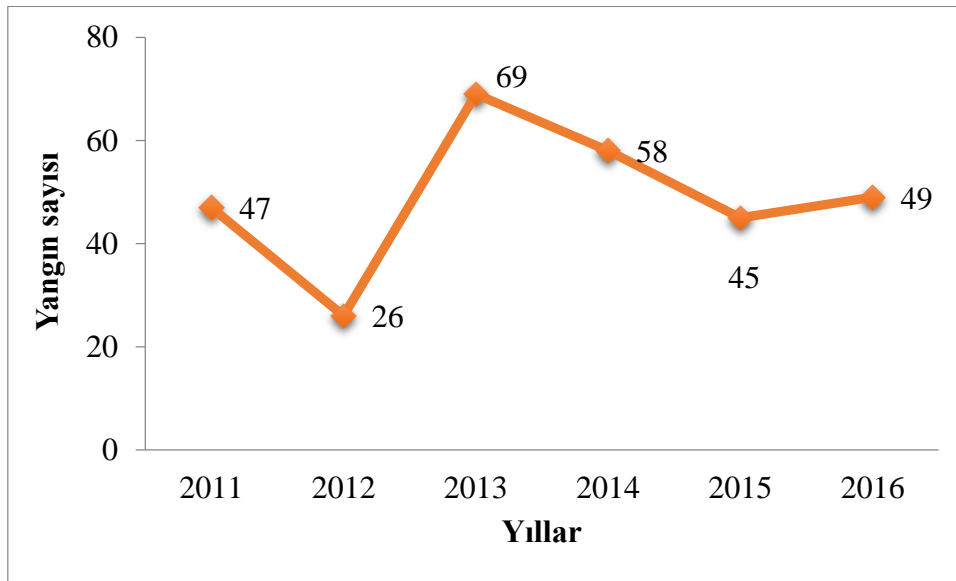
Yangın sayılarının aylara göre dağılımını incelemek amacıyla Giresun Belediyesi İtfaiye’sine ait web sitesinde verileri bulunan 2012 yılı örneklem olarak seçilmiştir. İtfaiye toplamda 115 yangın olayına müdahale etmiştir. Yangın sayılarının aylara göre dağılımı Şekil 5’de görülmektedir. Yangın olaylarının ocak-şubat-mart aylarında artış gösterdiği diğer aylarda azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi araştırıldığında yılın ilk 3 ayında meydana gelen yangınların çoğunluğunun sebebinin baca tutuşması olduğu belirlenmiştir. Mutfak aspiratörü ve bacalarda biriken is ve kurumlar zaman zaman tutuşmakta ve potansiyel yangın tehlikesi oluşturmaktadır. Oluşan bu kurumların tutuşması ile meydana gelen baca yangınları kolayca çatı yangınlarına, çatı yangınları da bina yangınlarına dönüşebilmektedir (URL-1, 2017).



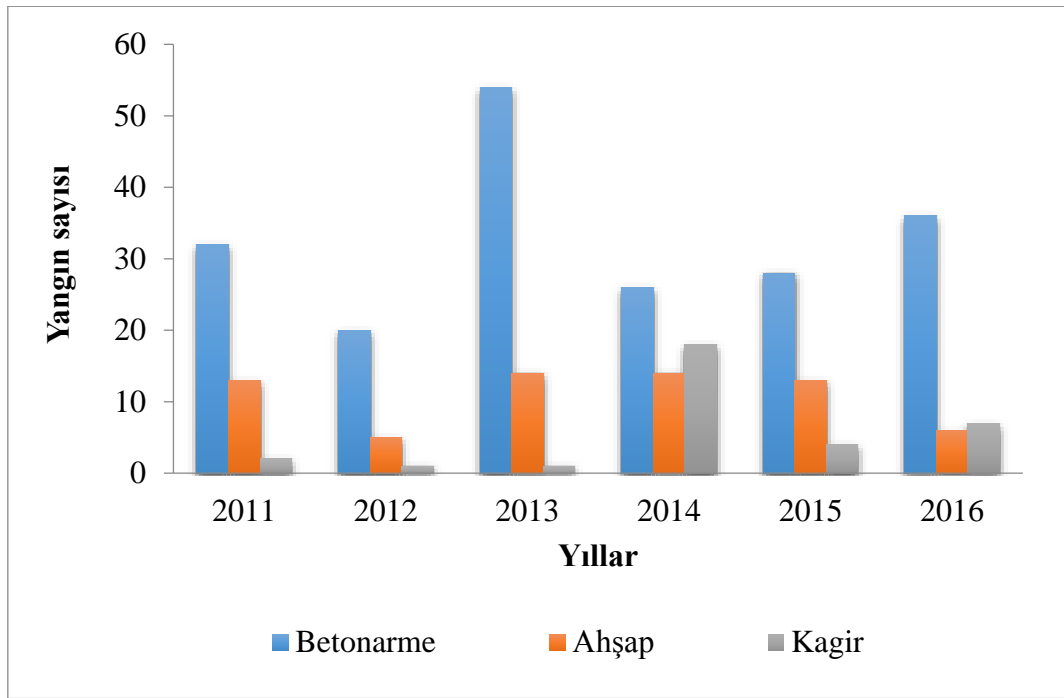
Şekil 5. Yangın sayılarının aylara göre dağılımı (2012)

3.1. Konut Yangınları

Konut yangınlarının yıllara göre dağılımı incelendiğinde (Şekil 6); 2011-2016 zaman aralığında toplam 294 adet yangın meydana gelmiştir. Konut yangınlarının “yanan yerin inşaat malzemesine göre cinsi”ne göre dağılımı betonarme, ahşap ve kâgir ev kapsamında ele alınmış olup, yıllara göre dağılımı şekil 7’de görülmektedir. Son 6 yılda meydana gelen konut yangınlarının % 67’si betonarme, % 22’si ise ahşap yapı türünde gerçekleşmiştir.



Şekil 6. Konut yangınlarının yıllık dağılımı.



Şekil 7. Konut yangınlarının bina malzemesi türüne göre dağılımı.

Son 6 yılda meydana gelen konut yangınlarının çıkış sebeplerine göre yıllık dağılımı incelendiğinde (Şekil 8);

2011 yılında % 58'inin elektrik kontağı, % 21'inin dikkatsizlikten kaynaklandığı;

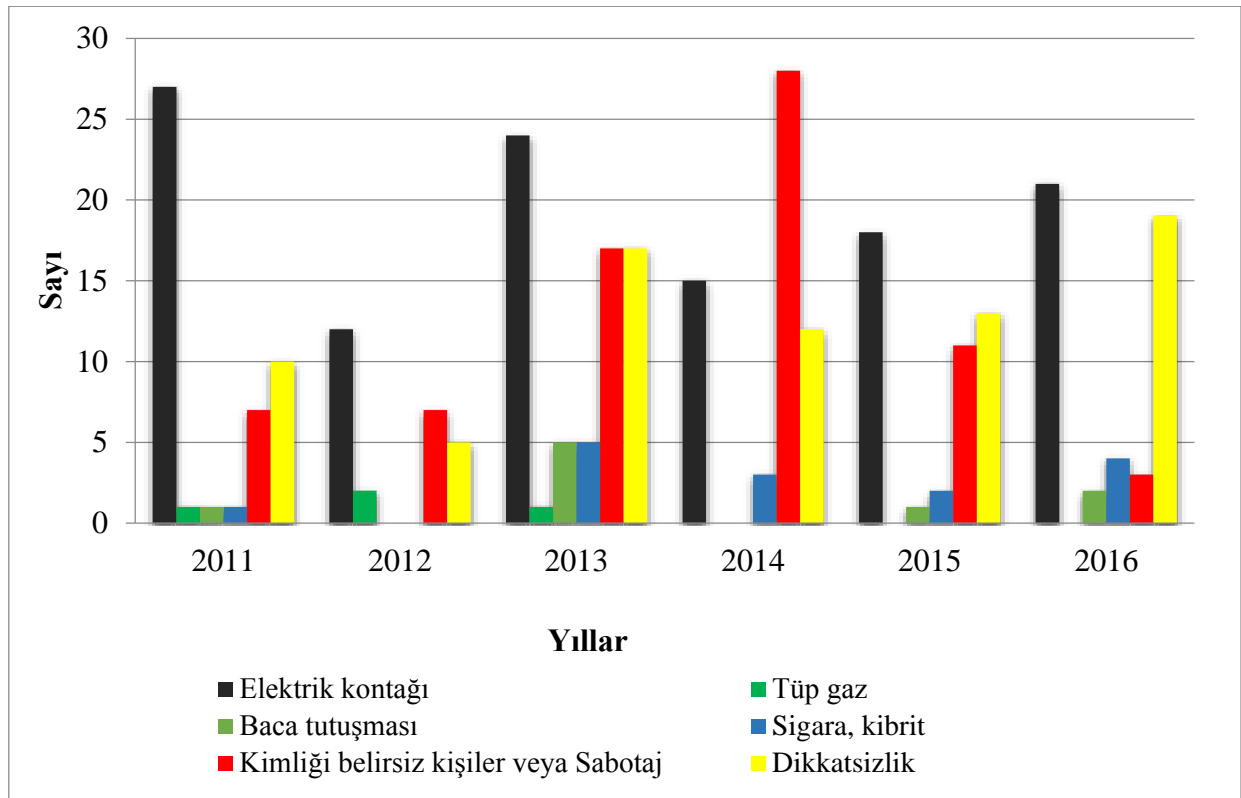
2012 yılında % 46'sının elektrik kontağı, % 27'sinin kimliği belirsiz kişiler veya sabotajdan kaynaklandığı,

2013 yılında % 35'inin elektrik kontağı, % 25 dikkatsizlikten, % 25'nin kimliği belirsiz kişiler veya sabotajdan kaynaklandığı,

2014 yılında % 48'inin kimliği belirsiz kişiler veya sabotaj, % 26'sının elektrik kontağından kaynaklandığı,

2015 yılında % 40'nın elektrik kontağı, % 29'unun dikkatsizlikten kaynaklandığı,

2016 yılında % 43'ünün elektrik kontağı, % 39'unun dikkatsizlikten kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 8. Konut yangınları çıkış sebepleri

4. Sonuçlar ve Öneriler

Giresun ilinde meydana gelen yangınların 2011-2016 periyodunda incelendiği bu çalışmada;

- 6 yılda toplam 842 yangının meydana geldiği,
- Yangınların % 35'ini konut yangınlarının oluşturduğu,
- Yangınların % 36'sının çıkış sebebinin “elektrik kontağı” olduğu,
- Yangınların % 43'ünün başlangıçta söndürüldüğü

belirlenmiştir.

2012 yılı yangın verilerine göre Giresun'da en çok yangın olayı ocak, şubat ve mart aylarında meydana gelmiş olup, bu artışı oluşturan sebebin “baca tutuşması” olduğu tespit edilmiştir.

Son 6 yılda Giresun'da meydana gelen konut yangınlarının sayısı 294 olup, bu yangınların % 67'si betonarme yapı türünde meydana gelmiştir.

Yangın istatistikleri ile geçmiş durumların değerlendirilerek, geleceğe yönelik önlemler alınması oldukça önemli bir husustur. Giresun ili için elektrik kontağı ve baca tutuşması yangınları öncelikli olarak önlem alınması ve halkın uyarılması gereken sebeplerdir. Elektrik tesisatları standartlara uygun yapılmalı ve kullanımına dikkat edilmeli, bacalar düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve temizletilmelidir.

Teşekkür

Yazar, verilerin temin edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Giresun Belediyesi'ne teşekkürlerini sunar.

Kaynaklar

- Ahrens, M. (2016). Fire Statistics and Fire Reports Home Structure Fires, NFPA (National Fire Protection Association) Retrieved from <http://www.nfpa.org/news-and-research/fire-statistics-and-reports/fire-statistics/fires-by-property-type/residential/home-structure-fires>
- Alkış, S. (2002). Otomobil Yangınlarının İncelenmesi, *Adli Bilimler Dergisi*, 1(2), 67-74.
- Bekem, İ., Demirel, F., Çavuş, M. (2011, Ekim). Türkiye Ölçeğinde Yangın İstatistikleri Üzerine Bir Araştırma, *Yangın ve Güvenlik Sempozyumu ve Sergisi* (s. 195-201). İstanbul: Türkiye Yangından Korunma ve Eğitim Vakfı. .
- Brushlinsky, N., Ahrens, M., Sokolov, S. and Wagner, P. (2016). *World Fire Statistics*, International Association of Fire and Rescue Services, No:21.
- Bursa Büyükşehir Belediyesi İtfaiye Dairesi Başkanlığı (2011), Hizmet İçi Eğitim Ders Kitabı, Retrieved from <http://itfaiye.bursa.bel.tr/wp-content/uploads/2011/11/Ders-kitabi-filigranli-2.pdf>
- Bursa Büyükşehir Belediyesi İtfaiye Şube Müdürlüğü. (2014). Durum Raporu, Retrieved from <http://itfaiye.bursa.bel.tr/mudahale-sube-mudurlugu-nisan-ayi-yangin-istatistikleri.html> 2014
- İstanbul Büyükşehir Belediyesi İtfaiye Daire Başkanlığı (2015). Yangın ve Kazalarla Mücadele Eğitim Kitabı, Retrieved from http://itfaiye.ibb.gov.tr/img/1135817112015_9087030291.pdf
- İzmir İtfaiye Daire Başkanlığı (2017). Genel İstatistikler-Yangın İstatistikleri, Retrieved from <http://itfaiye.izmir.bel.tr/tr/IstatislikDetay/1322/9?AspxAutoDetectCookieSupport=1>
- Kocaeli Büyükşehir Belediyesi (2010). Temizlenmeyen Bacalar Yangın Sebebi, Retrieved from <http://www.kocaeli.bel.tr/icerik/temizlenmeyen-bacalar-yangin-sebebi/36/21286>
- NFPA (National Fire Protection Association) (2016). Fire Statistics and Fire Reports Fires in US, Retrieved from <http://www.nfpa.org/news-and-research/fire-statistics-and-reports/fire-statistics/fires-in-the-us>
- Türk Dil Kurumu. (2017). Güncel Sözlük “İstatistik”.
- URL-1: <http://www.ivak.org.tr/baca.html>, (Erişim 10 Şubat 2017).
- Yıldızbakan, A. K. (2001). İstatistik ve Ormancılıktaki Önemi, *Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü (Journal of DOA)*, 7, 113-125.

Piperazin İçeren Polimerik Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri

Serkan GÜNEY

Ordu Üniversitesi, Ulubey Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ordu, Türkiye

Sorumlu Yazar: guneyserkan@odu.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.09.2017

Kabul Tarihi: 26.10.2017

Özet

[M(sac)₂(H₂O)₄] 2H₂O (M= Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), sac=sakkarinat anyonu)'nun piperazin(ppz) ile reaksiyonu sonucu yeni kompleksler sentezlendi. Kompleksler elementel analiz, manyetik ölçümler, FT-IR spektroskopisi ve termik analiz çalışmalarıyla karakterize edildi. Tüm komplekslerin IR spektrumu ppz ve sac ligantlarının tipik absorpsiyon bantlarını göstermektedir. Komplekslerin termik analiz çalışmalarında, ilk basamak yapıdan aqua ligandının uzaklaşmasına karşılık gelir. Ardından takip eden basamaklarda ppz ligandı uzaklaşır, son olarak da sac uzaklaşarak karşılık gelen metal oksitler ele geçer.

Anahtar Kelimeler: Polimerik Sakkarin Kompleksleri, Piperazin, Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II).

Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characteristics of Polymeric Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) Saccharin Complexes Containing Piperazine

Abstract

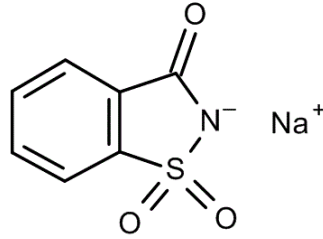
The reaction of [M(sac)₂(H₂O)₄] 2H₂O (M= Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II); sac = saccharinate anion) with piperazine(ppz) results in the formation of the new complexes. The complexes have been characterized by elemental analyses, magnetic measurements, FT-IR spectroscopy and thermal analysis. The IR spectrum of all the complexes displays typical absorption bands of ppz and sac ligands. In the thermal analysis studies of the complexes, the first decomposition stage corresponds to the decomposition of aqua ligand. In the following stages the decomposition of ppz ligand takes place and the sac decomposes at the final stage of the decomposition to give the metal oxides.

Keywords: Polymeric Saccharinate Complexes, Piperazine, Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II).

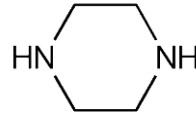
1. Giriş

Sakkarin(1,2-benzoisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxide veya o-benzosulfimide olarak ta adlandırılır) en bilinen ve en yaygın kullanılan suni tatlandırıcılardan biridir ve ticari olarak suda çözünen alkali tuzları şeklinde temin edilir. Moleküler sakkarinin metal kompleksi bilinmemekle birlikte, sodyum sakkarinat çözeltisinden elde edilen sakkarinat(*sac*) anyonu, hem negatif yüklü N atomuna ve hem de CO ve SO₂ gruplarına sahiptir ve tüm bu donör kısımları ile metallere koordine olabilmektedir (Baran ve Yılmaz, 2006). *Sac* bu çok fonksiyonlu ligant özelliği sayesinde çok tercih edilen bir ligant olmuştur. Ayrıca son yıllarda *sac* komplekslerinin anti-kanser özellik gösterdiğinin belirlenmesi ile *sac*'a olan ilgi artmıştır (Ulukaya ve ark., 2011; Ari ve ark., 2013; 2014; Al-Jibori ve ark., 2014).

Piperazin(*ppz*) ligandı sahip olduğu N atomu ile metallere tek dişli (Hou ve ark., 2004) olarak koordine olabilmektedir. Ayrıca iki metal merkezi arasında köprü koordinasyonu da sağlayabilmektedir (Suen ve ark., 2002; Zhao ve ark., 2004). *Ppz* bu köprü ligandı özelliği sayesinde koordinasyon polimeri oluşturmak için kullanılmaktadır.



Sodyum sakkarinat



Piperazin

Sac ve *ppz* ligantlarını içeren [Cu(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n kompleksi sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Yılmaz ve ark., 2008). [Cu(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n polimerik kompleksinde bakır(II) iyonu bir nötral *ppz* ligandı, iki anyonik *sac* ligandı ve bir *akua* ligandı tarafından koordine edilmiştir. *Sac* ligandı sık gözlenen bağlanma şeklini göstererek, negatif yüklü azot atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmuştur. *Ppz* ligandı ise azot atomlarını kullanarak bakır(II) iyonları arasında köprü vazifesi görmüştür. Bu çalışmada *sac* ve *ppz*'nin [Cu(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n kompleksindeki ligant davranışlarına benzer davranış gösterdiği düşünülen [Co(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n, [Ni(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n, [Zn(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n ve [Cd(*sac*)₂(*ppz*)(H₂O)]_n kompleksleri sentezlenerek, yapılarını aydınlatmak amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal ve Kullanılan Cihazlar

Komplekslerin sentezinde Merck marka $\text{Na}(\text{sac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ppz, ve metal tuzları olarak $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; çözücü olarak da yine Merck marka metanol kullanıldı.

Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) Vario EL Elemental Analyser cihazında yapılmıştır. IR spektrumları KBr ile disk yapılarak Mattson 1000 FTIR spektrometrisiyle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin UV-VIS spektrumu, Unicam UV2 marka UV/VIS spektrometresinde çözücü olarak metanol ve etanol kullanılarak, 200-900 nm aralığında kaydedildi. Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Evans yöntemine göre yapıldı. Termal analiz eğrileri (TG ve DTA) Rigaku TG8110 termal analiz cihazından statik bir hava atmosferinde 5-10 mg'lık numune kullanılarak elde edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Sentez

Komplekslerin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak literatürdeki metotlarla sentezlenen $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ veya $\text{Cd}(\text{II})$] kullanıldı (Haider ve ark., 1985). 1 mmol tetraakuabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat, 30 ml metanolde çözülerek üzerine 10 ml metanolde 2 mmol(0,172g) ppz çözülerek hazırlanan çözelti damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Birkaç gün içinde kompleksler toz halde elde edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerinin renk, verim, bozunma noktası ve önerilen molekül formülüne göre elementel analiz verileri Tablo 1'de verilmiştir. Kompleksler genellikle % 70' in üzerinde yüksek verimlerle elde edildi. Kompleksler havada kararlı olup, nem çekici özellikleri bulunmamakta ve yaygın çözücülerde ancak ısıtıldıklarında çözünmektedirler. Tüm komplekslerin

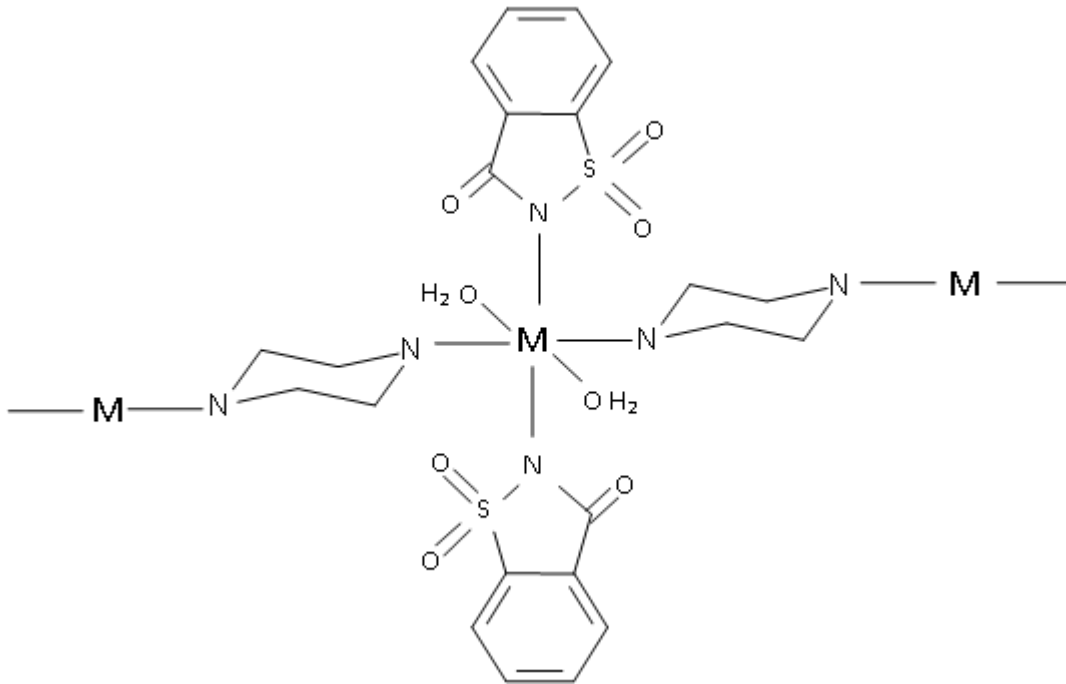
belirli bir erime noktasının olmadığı ve Tablo 1’ de verilen sıcaklıklarda bozunduğu tespit edilmiştir.

Tablo 1. Komplekslerin renk, verim, bozunma noktası ve elementel analiz verileri

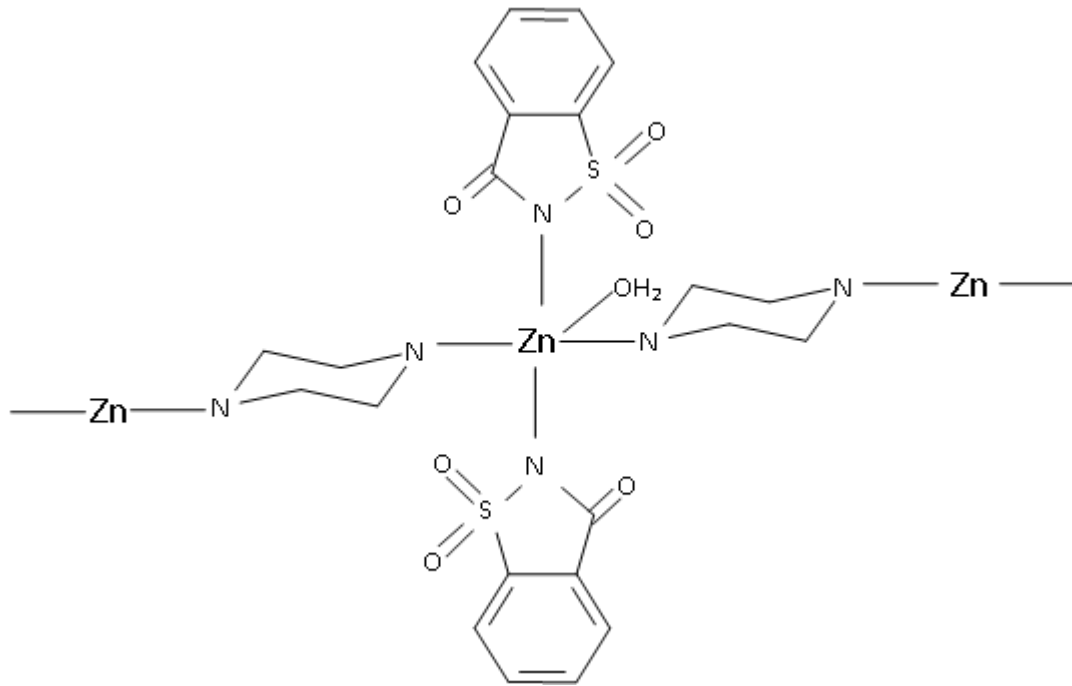
Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı	% Bileşim ^a			Verim (%)
				C	H	N	
[Co(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₈ S ₂ Co	Kırmızı	49	545,46	39,48 (39,64)	4,39 (4,06)	10,31 (10,27)	90
[Ni(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₈ S ₂ Ni	Yeşil	71	545,20	39,56 (39,65)	4,10 (4,07)	10,32 (10,28)	90
[Zn(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₇ S ₂ Zn	Beyaz	78	533,88	40,12 (40,49)	3,95 (3,78)	10,44 (10,49)	92
[Cd(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₈ S ₂ Cd	Beyaz	93	598,93	35,95 (36,01)	3,24 (3,70)	9,18 (9,35)	88

^aHesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Komplekslerde metal:sac:ppz oranının [Cu(sac)₂(ppz)(H₂O)]_n kompleksindeki gibi 1:2:1 olduğu önerilmektedir. Komplekslerin önerilen yapılarında hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri oldukça yüksek bir uyum içindedir. Komplekslerin önerilen molekül yapıları Şekil 1 ve Şekil 2’ de verilmiştir.



Şekil 1. [M(sac)₂(ppz)(H₂O)₂]_n (M=Co(II), Ni(II), Cd(II)) komplekslerinin önerilen molekül yapısı



Şekil 2. $[Zn(sac)_2(ppz)(H_2O)]_n$ kompleksinin önerilen molekül yapısı

3.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin UV-VIS spektrumları metanol içinde 1×10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. UV-VIS ve manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Tablo 2' de özetlenmiştir.

Tablo 2. Komplekslerin UV-VIS ve manyetik moment verileri

Kompleksler	λ_{max} (nm); ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) ^a		μ_s bul.(hesap.) (B.M.)
	Ligant	<i>d-d</i>	
$[Co(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	238 (1454)	422 (4), 511 (19)	3,83 (3,87)
$[Ni(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	237 (827), 283 (589), 302 (593)	395 (19), 658 (10)	2,84 (2,83)
$[Zn(sac)_2(ppz)(H_2O)]_n$	236 (2003), 299 (1390)	-	Diyamanyetik
$[Cd(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	236 (1723), 260 (1322)	-	Diyamanyetik

^a ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 236-302 nm aralığında *sac* ve *ppz* ligantlarının yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler görülmektedir. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin düşük şiddetli *d-d* geçişlerine ait pikler 395-658 nm aralığında görülmektedir. d^{10} yapılı Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde beklenildiği gibi görünür bölgede hiç pik gözlenmemiştir.

Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral geometriye göre hesaplanan manyetik moment değerleri ile deneysel değerler uyumludur.

3.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

Komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak kaydedildi. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Tablo 3' te verilmiştir.

Tablo 3. Komplekslerin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{CNS})$
$[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{ppz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3521ş,k	3245ş,k	2968z- 2817z	1622ş,k	1279ş,k	1153ş,k	1344o	957ş,k
$[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ppz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3531ş,k	3246ş,k	2978z- 2870z	1630ş,k	1279ş,k	1157ş,k	1344o	960ş,k
$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ppz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3379ş,k	3197ş,k	2937z- 2824z	1651ş,k, 1624ş,k	1273ş,k	1151ş,k	1334ş,k	962ş,k
$[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ppz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3355ş,k	3211ş,k	2962z- 2835z	1647ş,k, 1620ş,k	1269ş,k	1153ş,k	1334ş,k	968ş,k

ş: şiddetli, k: keskin, o: orta, z: zayıf

Tüm komplekslerin IR spektrumu birbirine benzemekte ve benzer bir yapısal ilişki göstermektedir. Komplekslerde akua ligandının O-H gerilme titreşimi $3355\text{-}3531\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. *Ppz*' nin karakteristik N-H gerilme titreşimleri $3197\text{-}3246\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. $2824\text{-}2978\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar komplekslerin C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. *Sac*'ın karakteristik CO grubu bandı $1620\text{-}1651\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok kuvvetli olarak meydana gelir. Asimetrik ve simetrik SO_2 gerilme titreşimleri sırasıyla $1269\text{-}1279\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve $1151\text{-}1157\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelir. $1334\text{-}1344\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki ve $957\text{-}968\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar *sac*' ların asimetrik ve simetrik CNS gerilme titreşimleridir.

3.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4' te verilmiştir.

Komplekslerin TG ve DTA eğrileri incelendiğinde, *akua* ligandının ayrılmasından sonra *ppz* ligantlarının ayrılışının farklı basamaklarda gerçekleştiği görülmüştür. Geriye kalan metal sakkarinatların bozunarak, metal oksitleri verdikleri düşünülmektedir. Tüm deneysel ağırlık kaybı değerleri hesaplanan değerlerle uyumludur.

Tablo 4. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{max} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%)		Top.Kütle Kaybı(%)		Kalan Ürün
				Bul.	Hesap.	Bul.	Hesap.	
[Co(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n	1	49-122	69(+)	6,2	6,6			[Co(sac) ₂ (ppz)]
	2	122-294	185(+), 285(-)	16,3	15,8			[Co(sac) ₂]
	3	294-816	374(-), 467(-), 533(-)	66,5	66,8	89,0	89,2	CoO
[Ni(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n	1	71-121	107(+)	6,6	6,6			[Ni(sac) ₂ (ppz)]
	2	121-367	256(-)	16,0	15,8			[Ni(sac) ₂]
	3	367-794	405(-), 493(-)	66,1	66,8	88,7	89,2	NiO
[Zn(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) _n	1	49-154	78(+)	3,7	3,4			[Zn(sac) ₂ (ppz)]
	2	154-384	209(+), 275(+)	15,6	16,1			[Zn(sac) ₂]
	3	384-569	441(+), 519(-)	69,1	68,4	88,4	87,9	ZnO
[Cd(sac) ₂ (ppz)(H ₂ O) ₂] _n	1	93-159	145(+)	6,1	6,0			Cd(sac) ₂ (ppz)
	2	302-346	339(-)	11,7	14,4			Cd(sac) ₂
	3	346-982	451(-), 590(-)	62,7	60,8	80,5	81,2	CdO

^a(+):Endotermik, (-):Ekzotermik

4. Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmada *ppz*, içeren 4 adet yeni karışık ligantlı metal-sac kompleksleri sentezlenerek, bu komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-VIS ve IR spektroskopisi teknikleri ve termik analiz çalışmalarıyla belirlendi. Komplekslerin polimerik yapıda olduğu, Co(II), Ni(II) ve Cd komplekslerinin formülünün [M(sac)₂(ppz)(H₂O)₂]_n, Zn(II)' nin molekül formülünün ise [Zn(sac)₂(ppz)(H₂O)]_n olduğu önerildi. Komplekslerin tümü yüksek verimde elde edilmiştir ve havaya karşı kararlıdır. Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen bu komplekslerin tek kristalleri elde edilerek yapıları tamamen aydınlatılabilir. Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları araştırılabilir.

Kaynaklar

- Baran, E. J. ve Yılmaz, V. T. (2006). Metal complexes of saccharin. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 1981-1999.
- Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., İkitimur, E. İ., Güney, E. ve Yılmaz, V. T. (2011). Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 4957-4963.
- Ari, F., Ulukaya, E., Sarımahmut, M. ve Yılmaz, V. T. (2013). Palladium(II) saccharinate complexes with bis(2-pyridylmethyl) amine induce cell death by apoptosis in human breast cancer cells in vitro. *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 21, 3016-3021.
- Ari, F., Aztopal, N., İçsel, C., Yılmaz, V. T., Güney, E., Büyükgüngör, O. ve Ulukaya, E. (2013). Synthesis, structural characterization and cell death-inducing effect of novel palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-(hydroxymethyl)pyridine and 2-(2-hydroxyethyl)pyridine on cancer cells in vitro. *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 21, 6427-6434.
- Al-Jibori, S. A., Al-Jibori, G. H., Al-Hayaly, L. J., Wagner, C., Schmidt, H., Timur, S., Barlas, F. B., Subaşı, E., Ghosh, S. ve Hogarth, G. (2014). Combining anti-cancer drugs with artificial sweeteners: Synthesis

- and anti-cancer activity of saccharinate (sac) and thiosaccharinate (tsac) complexes *cis*-[Pt(sac)₂(NH₃)₂] and *cis*-[Pt(tsac)₂(NH₃)₂]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 141, 55–57.
- Ari, F., Cevatemre, B., İkitimur Armutak, E. İ., Aztopal, N., Yılmaz, V. T. ve Ulukaya, E. (2014). Apoptosis-inducing effect of a palladium(II) saccharinate complex of terpyridine on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 22, 4948–4954.
- Suen, M. C., Keng, T. C. ve Wang, J. C. (2002). One-dimensional structures of zinc(II) and cobalt(II) coordination complexes [Zn(NCS)₂(PPz)]_n and [CoCl₂(PPz)]_n (PPz=piperazine). *Polyhedron*, 21, 2705-2710.
- Zhao, X. J., Du, M., Wang, Y. ve Bu, X. H. (2004). Formation of cobalt(II)–piperazine supramolecular systems under different organic acid mediums: synthesis, characterization and crystal structures. *Journal of Molecular Structure*, 692, 155–161.
- Yılmaz, V. T., Güney, S. ve Kazak, C. (2008). Copper(II)-saccharinato complexes with piperazine and N-(2-aminoethyl)piperazine ligands. *Polyhedron*, 27, 1381-1386.
- Haider, S. Z., Malik, K. M. A. ve Ahmed, K. J. (1985). Metal Complexes of Saccharin, *Inorganic Syntheses*, 23, 47-51.

Hedef Programlama Yaklaşımı İle Temizlik Personeli Çizelgeleme Problemi İçin Bir Model Önerisi

Emir Hüseyin ÖZDER¹, Emre VARLI², Tamer EREN^{3*}

¹Başkent Üniversitesi, Ticari Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, 06790, Ankara, Türkiye

^{2,3}Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 71450, Kırıkkale, Türkiye

Geliş Tarihi: 08.10.2017

Kabul Tarihi: 12.12.2017

***Sorumlu Yazar:** tamereren@gmail.com

Özet

Kamu sektöründe temizlik personellerinin doğru ve uygun çalıştırılması önemli problemlerden biridir. Temizlik personelinin en uygun görev yerlerine atanması ile temizlik hizmetinin en iyi şekilde verilmesi sağlanabilir. Bu çalışmada personelin, temizlik yapılacak en uygun yerlere atanması problemi ele alınmıştır. Uygulama yeri olarak 7 katlı, 58 odalı, yirmi dört saat hizmet veren bir üniversite hastanesi ele alınmıştır. Toplamda 70 temizlik personelinin bir aylık çizelgeleneceği problem için hedef programlama modeli kurulmuştur. Kurulan matematiksel modelin çözümünde ILOG CPLEX Studio IDE Optimizasyon programı kullanılmıştır. Matematiksel model ile amaçlanan hedefler gerçekleştirilmiş ve mevcut çizelgeden daha iyi sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Temizlik personeli çizelgeleme, Personel atama, Hedef programlama

A Model Suggestion for Cleaning Staff Scheduling Problem with Goal Programming Approach

Abstract

The proper operation of cleaning personnel is one of the major problems in public institutions. By assigning the cleaning personnel to the most appropriate duty areas, cleaning service can be provided in the best conceivable way. In this study, the problem of assigning the cleaning personnel is discussed to the most appropriate places to clean. As a place of application, a university hospital was dealt with which is serving 24 hours with a total of 58 rooms. A goal programming model has been established for the problem that a total of 70 cleaning personnel will be scheduled for a month. ILOG CPLEX Studio IDE Optimization program was used to solve the mathematical model. The mathematical model has shown that the intended goals are achieved, and better results are obtained from the existing schedule.

Keywords: Cleaning staff scheduling, Personnel assignment, Goal programming

1. Giriş

Çizelgeleme problemleri, son yıllarda araştırmacılar tarafından oldukça fazla incelenen problem türlerinden biri halini almıştır (Bergh vd., 2013). Çizelgeleme problemlerinin spesifik bir türü olan Personel Çizelgeleme problemleri, bugüne kadar yapılan çizelgeleme çalışmaları incelendiğinde, üzerinde en çok çalışılan çizelgeleme problemlerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır (Bergh vd., 2013).

Personel çizelgeleme problemi sanayilerde, işletmelerde, hastanelerde ve buna benzer pek çok yerde karşılaşılan önemli bir çizelgeleme problemidir. Problemin çözümündeki asıl amaç, çalışan personelin gerekli yerlere adaletli ve dengeli bir şekilde dağıtarak daha iyi bir hizmet vermesi ve daha adil koşullarda çalışmalarının sağlanmasıdır. Bu probleme olan ilginin ve dikkatin artması işletmelerin ekonomik faktörler tarafından motive edilebilir bir hal almasını sağlamıştır. Şirketlerde emek maliyeti, doğrudan doğruya maliyet bileşenidir. Yeni bir personel programı uygulayarak bu maliyeti belli bir oranda kısaltmak ve maliyetleri düşürmek açısından önemlidir. İşletmelerde çalışan personelin verim ve kalitesinin arttırmasına yönelik çalışmalar yapılması, personel çizelgeleme probleminin çözüme kavuşturulması adına gereklidir. Ayrıca personel memnuniyetinin arttırılmasında personel çizelgelemenin önemi oldukça fazladır. Çünkü personel çizelgeleme, çalışan personelin ihtiyaç ve tercihlerini göz ardı etmeden bir model oluşturarak hem çalışan personelin hem de ilgili işletmenin planlı ve sistemli bir şekilde idame etmesini sağlamaktadır.

Personel çizelgeleme problemlerinde optimum sonuçlar için en çok matematiksel programlama modelleri kullanılmaktadır (Bergh vd., 2013). Matematiksel modeller içinde de birçok amacın aynı anda veya hiyerarşik sırayla optimize edildiği hedef programlama ile yapılan birçok çalışma mevcuttur. Hedef programlama her bir amacı birer kısıt haline dönüştürür, kısıtları önem sıralamasına göre dizer ve bu kısıtların amaçlardan sapmasını minimize ederek hedefe ulaşmaya çalışır (Tamiz ve Jones, 1997).

Bu çalışmada, hedef programlama yöntemi kullanılarak, bir üniversite hastanesinde temizlik görevinde yer alan personel için bir aylık çizelgeleme önerilmiştir. Hastanede 7 katta toplam 58 oda mevcuttur. Kurulan modelde çalışanların kıdem derecelerine göre belirli yerlere atanma zorunluluğu dikkate alınmıştır. Çalışmada 5 farklı kıdem derecesine sahip çalışan sınıflandırması bulunmaktadır. Personel atamasında birtakım hedeflere ulaşılmak istenmektedir. Ulaşılmak istenen hedefler; (i) 5. kıdeme sahip personelin görev sayısı, (ii) ilk üç kıdeme sahip personelin görev sayısı, (iii) tecrübeli personellere, üst kıdeme sahip kişilerin kullandığı odaların temizlenmesidir.

Bu çalışmanın İkinci Bölümünde personel çizelgeleme problemi anlatılmıştır. Üçüncü Bölümde, kullanılan hedef programlama yöntemi hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü Bölümde personel çizelgeleme konusunda literatürde yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. Beşinci Bölümde

hastanede örnek uygulama yapılmıştır. Çalışmanın son bölümünde ise sonuçlar ve öneriler ifade edilmiştir.

2. Personel Çizelgeleme

Günümüzde bahsedilen mevcut personel çizelgeleme problemleri 1950'lerde Dantzig (1954) ve Edie'nin (1954) ortaya attığı problem yapısından farklılık göstermektedir. Bu dönemlerde bahsedilen çizelgelemeler sadece personel isteklerinin karşılanmasını sağlayan ya da gereken işçi sayısı kadar atama yapılmasından ibaret olan çalışmalardır. Ancak günümüzde; personel isteklerinin karşılanması ve tatmin edici bir çizelgeleme kararının verilmesi gereği hâsıl olmuştur. Literatürde özel personel çizelgeleme modelleri mevcuttur. Örneğin: Esnek talebe göre oluşturulmuş modeller, çalışılan yerin değiştirildiği durumlara göre modeller ve kısıtlanmış görev değişikliği olan modeller bunlara örnektir. Özel oluşturulan bir diğer örnek model olan hemşire çizelgeleme, yıllardan beri üzerinde çalışılan hem sezgisel algoritmalarla hem de kesin metotlarla çözülen bir çizelgeleme problemidir. Ancak, belirli algoritmik çözümler ve modeller olsa da literatürde genel olarak kullanılan kalıplaşmış bir personel çizelgeleme modeli bulunmamaktadır.

Çizelgelemeler oluşturulurken firmalar, işçilerin istek ve tercihlerini (belirli vardiyada çalışma, belirli kişi ile çalışma, belirli izin günü vs.) karşılayabilmek adına, yarı zamanlı işe alma ya da esnek çalışma saatleri gibi birtakım yöntemleri önermektedirler. Personel çizelgeleme, üzerinde uzun uğraşlar ve vakit harcanması gereken bir iştir. Çizelgeleme işi yapılırken, birçok kısıt ile personelin ve hizmet alanların tamamının hoşnut olmasının istenmesi, problemi daha da çözümü zor bir hale getirmektedir. Personel çizelgelemedeki ana hedef; kaynakların verimli kullanılmasını sağlayarak, dengeli iş yükü dağılımı yapmak ve mümkün olduğunca bireysel istekleri karşılamaktır. İyi bir çizelgenin, bünyesinde adaletli görev dağılımı, karşılanmış personel istekleri ve verimli kaynak kullanımını barındırması beklenmektedir. Bergh vd. 'nin (2013) çalışmalarında bahsedildiği üzere, çizelgeleme problemlerinin önceki çalışmalarına bakıldığında genellikle personel isteklerinin ikinci plana itildiği görülmektedir (Edie, 1954; Dantzig, 1954). Fakat bu durum gitgide değişmiştir ve personel istekleri çizelgeleme problemlerinde önemli bir yer edinmiştir.

3. Hedef Programlama

Amaca ulaşmak için alınması gereken kararların birçoğunu yapısında da çok amaçlılık yatabilir. Amaçların bazıları birbirleriyle benzerlik gösterse de bazıları birbirleriyle çelişebilir. Bu tarz durumlarda hedeflerin aynı zamanda sağlanabilmesi için birden fazla amaca hizmet eden programlama modelleri kullanılmaktadır. Bu modellerden birisi de Hedef Programlamadır. Hedef

programlama çok amaçlı karar verme problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Hedef Programlama her bir amacı birer kısıt haline dönüştürür, kısıtları önem sıralamasına göre dizer ve bu kısıtların amaçlardan sapmasını minimize ederek hedefe ulaşmaya çalışır (Tamiz ve Jones, 1997).

Hedef programlamada amaç kriterinin doğrudan maksimizasyonu veya minimizasyonu yapılmaz, bunun yerine hedefler arasındaki sapmalar minimize hale getirilmeye çalışılır. Doğrusal programlamada oluşan bu gibi sapmalar “Aylak Değişkenler” olarak isimlendirilirken, hedef programlamada bu sapmalar yeni bir mana kazanırlar. Sapan değişkenler pozitif ve negatif yönde sapmalar şeklinde iki boyutta gösterilir. Amaç fonksiyonu ise yalnızca bu sapan değişkenlerden kurulur (Özder, 2015).

3.1. Değişkenler ve Genel Gösterim

$$x_j: j. \text{ Karar değişkeni} \quad \forall j \quad (1)$$

$$a_{ij}: i. \text{ hedefin } j. \text{ karar değişkeni katsayısı} \quad \forall i \text{ ve } \forall j \quad (2)$$

$$b_i: i. \text{ hedef için ulaşılmak istenen değer} \quad \forall i \quad (3)$$

$$d_i^+: i. \text{ hedefin pozitif sapma değişkeni} \quad \forall i \quad (4)$$

$$d_i^-: i. \text{ hedefin negatif sapma değişkeni} \quad \forall i \quad (5)$$

Genel gösterim ise şu şekildedir (Charnes ve Cooper, 1977):

$$\text{Minimize } Z = \sum_{i=1}^m (d_i^+ + d_i^-) \quad (6)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j + d_i^+ + d_i^- = b_i, \quad \forall i \quad (7)$$

$$d_i^+ * d_i^- = 0, \quad \forall i \quad (8)$$

$$x_j, d_i^+, d_i^- \geq 0 \quad \forall i, j \quad (9)$$

Aynı anda hem pozitif hem de negatif sapma oluşamayacağından dolayı sapan değişkenlerin en az bir tanesinin ya da ikisinin de sıfıra eşit olması gerekmektedir. İstenmeyen sapan değişkenlerin oluşturulmasından hemen sonra hedef programlama formülasyonu kurulur. Tüm bu değişkenler içerisinde sadece bir tanesi karar verici tarafından minimize yapılmak istenmektedir (Tamiz vd., 1999; Romero, 2001).

4. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Literatürde personel çizelgeleme ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bard vd. (2003) çalışmalarında Birleşik Devletlerin posta servisinde tur çizelgeleme problemini ele almışlardır Bu problemi tamsayılı bir doğrusal model yardımı ile dile getirmişlerdir. Corominas vd. (2004), çalışmalarında karışık tam sayılı programlama modeli kullanarak, işgücü dengeleme ve düzenleme gibi problemler üzerinde çalışmışlardır. Ernst vd. (2004) çalışmalarında personel çizelgeleme problemleri ile ilgili literatüre büyük katkı sağlayan bibliyografik bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında çözüm yöntemlerinden bahsetmişlerdir. Azaiez ve Al-Sharif (2005) çalışmalarında 0-1 hedef programlama yöntemi kullanarak hemşire çizelgeleme problemini çözüme kavuşturmuşlardır. Yazarlar, çalışma sonunda daha önce el ile yapılan çizelgeleme sonuçlarından daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Güneş vd. (2005) nöbet çizelgeleme problemi üzerine çalışmışlardır. Yunes vd. (2005) çalışmalarında hibrit bir algoritma ile tam sayılı programlama yöntemlerini kullanarak bir firma için personel planlanması konusunu ele almışlardır. Topaloğlu (2006) çalışmasında hedef programlama yöntemi ile sağlık personeli çizelgeleme problemini ele almıştır. Trilling vd. (2006) çalışmalarında hastanede hemşire çizelgeleme sorunu üzerine çalışmışlardır. Lezaun vd. (2006) çalışmalarında metro hattında çalışan işçilerin işgücü çizelgemelerini yapmışlardır. Chu (2007) çalışmasında hedef programlama tekniği kullanarak bir havaalanındaki personelin çizelgeleme problemini çözüme kavuşturmuştur. Lezaun vd. (2007) bir diğer çalışmasında, demiryolu sürücülerinin işgücü çizelgelemesi çalışmışlardır. Corominas vd. (2007), çalışmalarında üretim işçilerinin vardiya çizelgelemesini yaparak ve üretim planlama sorununu ortadan kaldırmayı amaçlamışlardır. Thompson ve Pullman (2007) çalışmalarında personel vardiya çizelgeleme problemini çözüme kavuşturmuşlardır. Sinreich ve Jabali (2007) çalışmalarında vardiya çizelgeleme problemini çözüme kavuştururken, doğrusal programlama modelini ve simülasyon araçlarını kullanmışlardır. Horn vd. (2007) çalışmalarında mürettebat çizelgeleme problemini incelemişlerdir. Çalışmayı Avustralya ülkesinin kraliyet güçlerinin ellerinde bulundurdukları savunma mürettebatının üzerinde yapmışlardır ve başarılı sonuçlar elde ettikleri görülmüştür. Çetin vd. (2008) tamsayılı programlama yöntemini de dâhil ederek uçuş ekibi çizelgelemesi yapmışlardır. Sungur (2008) çalışmasında karma tamsayılı programlama ile tur çizelgeleme problemini çözüme kavuşturmuştur. De Matta ve Peters (2009), şehirlerarası taşımada iş çizelgeleme konusunda çalışma yapmışlardır. Tsai ve Li (2009) çalışmalarında hemşire çizelgeleme problemini ele almışlardır. Lezaun vd. (2010) çalışmalarında demiryolu çalışanları için bir vardiya çizelgeleme problemi üzerine çalışmışlardır. Rönnberg ve Larsson (2010) İsveç sağlık sektöründe çalışan hemşirelerin atama problemi hakkında çalışmışlardır. Zolfaghari vd. (2010) çalışmalarında personel çizelgeleme problemini ele almışlardır. Fırat ve Hurkens (2011) karışık tamsayılı

programlama ile personel çizelgelemesi yapmışlardır. Bağ vd. (2011) çalışmalarında 0-1 hedef programlama ve analitik ağ prosesi yöntemini kullanarak hemşire çizelgeleme problemini incelemişlerdir. Hung-Tso vd. (2012) çalışmalarında hedef programlama tekniği ile personel çizelgeleme problemini incelemişlerdir. Li vd. (2012) hedef programlama yöntemi ile sezgisel yöntemleri birlikte kullanarak personel çizelgelemesi yapmışlardır. Bektur ve Hasgül (2013) hedef programlama yöntemi kullanarak personel çizelgeleme problemiyle ilgili örnek olay çalışması yapmışlardır. Bergh vd. (2013) çalışmalarında personel çizelgeleme problemleri ile ilgili bibliyografik bir çalışma yapmışlardır. Yazarlar çalışmada, öncesinde yapılan araştırma makalelerini inceleyerek sınıflandırma oluşturmuşlardır ve kendi inceledikleri makaleleri bu sınıflandırmaya göre yeniden düzenlemişlerdir. Kassa ve Tizazu (2013) personel ataması üzerine çalışma yapmışlardır. Louly (2013) çalışmasında bir telekomünikasyon merkezinde vardiya çizelgeleme problemini hedef programlama yöntemi ile çözmüştür. Labadi vd. (2014) çalışmalarında personel çizelgeleme problemini gidermek için çok amaçlı hedef programlama kullanmışlardır. Öztürkoğlu ve Çalışan (2014) çalışmalarında farklı personel isteklerini de bünyesinde barındıran bir hemşire çizelgeleme problemini ele almışlardır. Todovic vd. (2015) çalışmalarında hedef programlama yöntemi ile polis memurları için bir çizelgeleme yapmışlardır. Ünal ve Eren (2016), nöbet çizelgeleme konusunda çalışmışlardır. Varlı vd. (2016) çalışmalarında bir metroda çalışan vatmanların gerekli hizmeti karşılamak adına aylık işgücü planının yapılması konusunda bir model önermişlerdir. Önerilen modelin verdiği sonuçların, mevcut duruma göre daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Şahiner vd., (2017) hemşire çizelgeleme problemi için yeni bir model önerisinde bulunmuşlardır. Önerdikleri modele göre elde edilen sonuçların daha verimli olduğunu söylemişlerdir. Ciritoglu vd., (2017) çalışmalarında Kırıkkale Üniversitesinde çalışmakta olan güvenlik görevlilerinin günlük atandıkları vardiyaların adaletli ve dengeli bir biçimde hazırlanması amaçlamışlardır. Varlı ve Eren (2017) çalışmalarında, tüm gün hizmet veren Kırıkkale'deki bir hastanenin yoğun bakım, ameliyathane ve acil bölümlerine, hastanenin her vardiyada ihtiyaç duyduğu hemşire sayısını karşılamak için bir hedef programlama modeli önermişlerdir. Varlı vd., (2017) çalışmalarında bir hastanede çalışan hemşirelerin özel izin isteklerini dikkate alarak aylık çalışma planlarının en iyi şekilde yapılması için bir hedef programlama modeli geliştirilmiştir.

5. Uygulama

Bu çalışma, yirmi dört saat çalışan bir üniversite hastanesi binasında bulunan odaları detaylı olarak temizleyecek personelin çizelgelenmesini kapsamaktadır. Odaların bazılarının sabah ve öğle saatlerinde meşgul ve kalabalık olması sebebiyle sadece gece vardiyasında detaylı olarak temizlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, yine odaların bir kısmının sabah ve öğle saatlerinde üst düzey

yöneticiler tarafından aktif olarak kullanılması sebebiyle temizlik yapılması için gece vardiyasının seçilmesi gerekliliği bildirilmiştir. Çalışmayı diğer personel çizelgeleme problemlerinden ayıran özelliklerden birisi de problem boyutunun farklı olması ve diğer çizelgeleme problemlerinde görülmeyen özel kısıtlar barındırmasıdır. Temizlik yapılması için atanan personelin odaları temizlemekten başka yapmaları gereken işler de mevcuttur. Vardiyalarda işbaşı yapan personelin odaları temizlemesi yaklaşık olarak 4 saat sürmektedir. Çalışanların odaları temizlemeleri için yapılan atamalar, sadece kendi vardiyaları dâhilinde temizlemeleri gereken odalardan oluşmaktadır. Odaları temizleyecek personellerin birbirinden farklı beş çeşit dereceleri vardır. Bu dereceler çalışanların, kurumdaki çalışma sürelerine göre verilen derecelerdir. Birinci, İkinci ve Üçüncü Derece çalışanlar, buldukları kurumda 3 yıldan az süredir çalışan personellerdir. Genellikle çok tecrübeye sahip olmayan bu personellerin üst düzey yöneticilerin odaları yerine başka odaları temizlemeleri istenmektedir. Dördüncü Dereceye sahip personeller 4 ile 7 yıl arası tecrübeye sahip personellerdir. 8 yıl ve üzeri sürede çalışan personeller Beşinci Derece grubu oluşturmaktadır. Bu personeller, tüm üst düzey yöneticilerin ve diğerlerine oranla daha önemli kullanım alanına sahip mekânların temizliklerinden sorumlu olan personelleri kapsamaktadır. Bu problem ile ilgili veriler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Problemin Verileri

Personel Kıdem Derecesi	Haftalık İzin Günü Sayısı	Vardiya Yapılması İstenen Zaman Dilimi	Çalışması Gerekli Gün Sayısı	Personel Sayısı
1	1	Sabah – Öğle	26	14
2	1	Sabah – Öğle	26	15
3	1	Sabah – Öğle	26	15
4	1	Gece	25	15
5	2	Gece	23	11

5.1. Matematiksel Model

Çizelgeleme probleminin çözümü için oluşturulan matematiksel modelin basamakları bundan sonraki bölümde detaylı olarak verilmiştir.

5.1.1. Varsayımlar

- Her odanın temizliği 20 dk. sürmektedir. Bu süreye temizlik için hazırlık zamanı da dâhildir.
- Tüm odaların m²'leri arasındaki fark çok az olduğunda tüm odaların temizlik süreleri eşit kabul edilmiştir.

- Oda temizliği başladığında yarım bırakılmadan bitirilmelidir, başka vardiya veya güne sarkmamalıdır.
- Bir odanın temizliği bir personel tarafından yapılmalıdır.

5.1.2. Parametreler

$$i: \text{Personel indeksi,} \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (10)$$

$$j: \text{Gün indeksi,} \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (11)$$

$$k: \text{Vardiya indeksi} \quad k = 1, 2, \dots, v \quad (12)$$

$$l: \text{Oda İndeksi} \quad l = 1, 2, \dots, p \quad (13)$$

$$n: \text{İşletmedeki çalışan sayısı} \quad n = 70 \quad (14)$$

$$m: \text{Gün sayısı} \quad m = 31 \quad (15)$$

$$v: \text{Vardiya sayısı} \quad v = 3 \quad (16)$$

$$p: \text{Oda sayısı} \quad p = 58 \quad (17)$$

5.1.3. Karar Değişkenleri

$$X_{ijkl} = \begin{cases} 1, & i. \text{ personel } j. \text{ gündeki } k. \text{ vardiyada, } l. \text{ odaya atanırsa} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (18)$$

$$h_{ij} = \begin{cases} 1, & i. \text{ personel } j. \text{ günde izinli ise} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (19)$$

5.1.4. Kısıtlar

- Temizlenmesi gereken toplam 58 oda vardır. ($i = 1, 2, \dots, 58$)
- Bu odaların içinden sabah vardiyasında temizlenmesi gereken 18 oda vardır. ($i = 1, 2, \dots, 18$)
- Bu odaların içinden öğle vardiyasında temizlenmesi gereken 19 oda vardır. ($i = 19, 20, \dots, 37$)
- Bu odaların içinden gece vardiyasında temizlenmesi gereken 21 oda vardır. ($i = 38, 39, \dots, 58$)
- Gece temizlenecek odaları mümkün olduğu kadarıyla 4. 5. dereceye sahip tecrübeli personeller tarafından temizlemelidir. (Genellikle gece vardiyasında olması beklenmektedir.)

1.Kısıt: Her bir vardiyada temizlenmesi zorunlu odaların personele atanma kısıtları:

$$\sum_{i=1}^n X_{ij1l} = 1 \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=1,2,\dots,18 \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^n X_{ij2l} = 1 \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=19,20,\dots,37 \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^n X_{ij3l} = 1 \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=38,39,\dots,58 \quad (22)$$

2.Kısıt: Fazladan atama yapılmaması için yazılmış kısıtlar (Aynı zamanda birden fazla yere atama yapılmaması için yazılan kısıt):

$$X_{ij1l} = 0 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=19,20,\dots,58 \quad (23)$$

$$X_{ij2l} = 0 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=1,2,\dots,18,38,39,\dots,58 \quad (24)$$

$$X_{ij3l} = 0 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,3,\dots,m \quad l=1,2,\dots,37 \quad (25)$$

3.Kısıt: Görevlilerin atandıkları günlerde sadece tek vardiyada çalışmalarını karşılayan kısıt:

$$\sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} \leq 1 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,\dots,m \quad (26)$$

4.Kısıt: Eğer bir görevli herhangi bir gün izinli ise o gün çalışmaması için yazılmış kısıt:

$$\sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} \leq 1 - h_{ij} \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,\dots,m \quad (27)$$

5.Kısıt: Her görevli ardı ardına en fazla 6 gün çalışmalıdır koşulunu sağlayan kısıt:

$$h_{ij} + h_{ij+1} + h_{ij+2} + h_{ij+3} + h_{ij+4} + h_{ij+5} + h_{ij+6} \geq 1 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,\dots,m \quad (28)$$

6.Kısıt: Her görevli akşam vardiyasında çalıştıysa ertesi günün sabah vardiyasında çalışmamalı koşulunu sağlayan kısıt (Gece vardiyası sonrası dinlenmelerini sağlayan kısıt):

$$\sum_{l=1}^{58} X_{ij3l} + X_{ij+11l} + X_{ij+12l} \leq 1 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,\dots,30 \quad (29)$$

7.Kısıt: Her bir görevli gece vardiyasında çalıştıysa ertesi gün sabah ve akşam vardiyalarında çalışmamalı koşulunu sağlayan kısıt:

$$\sum_{l=1}^{58} X_{ij2l} + X_{ij+11l} \leq 1 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad j=1,2,\dots,30 \quad (30)$$

8.Kısıt: 1.2.3.4. kademler her hafta 1 gün izinli olmalıdır koşulunu sağlayan kısıt:

$$\sum_{j=1}^7 h_{ij} = 1 \quad i=1,2,3,\dots,59 \quad (31)$$

$$\sum_{j=8}^{14} h_{ij} = 1 \quad i=1,2,3,\dots,59 \quad (32)$$

$$\sum_{j=15}^{21} h_{ij} = 1 \quad i=1,2,3,\dots,59 \quad (33)$$

$$\sum_{j=22}^{28} h_{ij} = 1 \quad i=1,2,3,\dots,59 \quad (34)$$

9.Kısıt: 5. kıdeme sahip görevliler her hafta 2 gün izinli olmalıdır koşulunu sağlayan kısıt:

$$\sum_{j=1}^7 h_{ij} = 2 \quad i=60,\dots,70 \quad (35)$$

$$\sum_{j=8}^{14} h_{ij} = 2 \quad i=60,\dots,70 \quad (36)$$

$$\sum_{j=15}^{21} h_{ij} = 2 \quad i=60,\dots,70 \quad (37)$$

$$\sum_{j=22}^{28} h_{ij} = 2 \quad i=60,\dots,70 \quad (38)$$

10.Kısıt: 4. kıdeme sahip görevliler en fazla 25 gün çalışmalıdır koşulunu sağlayan kısıt:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} \leq 25 \quad i=45,46,\dots,59 \quad (39)$$

11.Kısıt: 4. kıdeme sahip görevliler en az 24 gün çalışmalıdır koşulunu sağlayan kısıt:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} \geq 24 \quad i=45,46,\dots,59 \quad (40)$$

5.1.5. Hedef Kısıtları

Hedef 1: Gece vardiyasında mümkün olduğu kadar 4. ve 5. kıdeme sahip görevliler çalışmalıdır:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^{58} X_{ij3l} - d1_i^+ + d1_i^- = 0 \quad i=1,2,3,\dots,44 \quad (41)$$

Hedef 2: 5.kıdeme sahip görevliler mümkün olduğu kadar aylık planda toplam 23 gün çalışmalıdır:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} - d2_i^+ + d2_i^- = 23 \quad i=60,61,62,\dots,70 \quad (42)$$

Hedef 3: 1.2.3. kıdeme sahip görevliler mümkün olduğu kadar aylık planda toplam 26 gün çalışmalıdır:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^v \sum_{l=1}^{58} X_{ijkl} - d4_i^+ + d4_i^- = 26 \quad i=1,2,3,\dots,44 \quad (43)$$

5.1.6. Amaç Fonksiyonu

$$\text{Min } Z = \sum_{i=1}^n d1_i^+ + d1_i^- + d2_i^+ + d2_i^- + d3_i^+ + d3_i^- + d4_i^+ + d4_i^- \quad (44)$$

Modelin çözümünde “Intel (R) Core (TM) i7-2630QM CPU@2.00 GH” işlemcisi olan, 16 GB belleği ve Windows 10 işletim sistemine sahip bir bilgisayar kullanılmıştır. İlgili verilerin girilmesiyle model ILOG CPLEX Studio IDE programında yazılmış ve CPLEX çözücüsü ile çözülmüştür.

5.2. Bulgular

Personellerin vardiyalara göre temizlemesi gereken odaların sayısı ve toplam temizlenen oda sayıları Tablo 2’de verilmiştir. Çizelgenin daha kolay anlaşılabilmesi için kısaltmalar kullanılmıştır. Kullanılan kısaltmalara göre; P harfi personelin numarasını, S harfi personelin sabah vardiyalarında temizlediği oda sayısını, Ö harfi personelin öğle vardiyalarında temizlediği oda sayısını, G harfi personelin gece vardiyalarında temizlediği oda sayısını ve T harfi ise personelin farklı vardiyalarda temizlediği toplam oda sayısını göstermektedir.

Problemin çözümünden elde edilen sonuca bakıldığında dengeli bir atama yapıldığı görülmektedir. Tecrübeli personelin (5. Derece) gece vardiyalarına atanması ve diğer personellerden (1., 2., 3. ve 4. Derece) daha az iş günü çalışması kısıtlarının sağlandığı görülmektedir. Ayrıca, 4. Derece personelin ve 1., 2. ve 3. Derece personellerin aylık çalışmaları gereken işgünleri de düzenli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tablo 2’de gözlemlenen sonuçlara göre atamalar dengeli olmuştur. Elde edilen sonuçlar mevcut durumdaki çizelgeleme sonuçlarına göre iyileşme göstermiştir. Mevcut durumdaki çizelgelemeye göre, personel ataması dengeli bir şekilde sağlanmazken yeni sonuçlarla bu problemin ortadan kalktığı görülmektedir.

Tablo 2. Son Atama

P	S	Ö	G	T	P	S	Ö	G	T	P	S	Ö	G	T
1	13	11	2	26	25	13	14	0	27	49	0	0	25	25
2	10	16	0	26	26	13	12	1	26	50	0	0	25	25
3	19	7	1	27	27	16	9	1	26	51	0	0	25	25
4	6	21	0	27	28	7	19	0	26	52	0	0	25	25
5	8	19	0	27	29	17	10	0	27	53	0	0	25	25
6	12	14	0	26	30	19	7	0	26	54	0	0	25	25
7	15	12	0	27	31	7	19	1	27	55	0	0	25	25
8	10	17	0	27	32	14	12	0	26	56	0	0	25	25
9	12	13	1	26	33	10	17	0	27	57	0	0	24	24
10	15	12	0	27	34	8	15	3	26	58	0	0	25	25
11	6	18	2	26	35	7	19	1	27	59	0	0	25	25
12	8	18	0	26	36	20	6	0	26	60	0	0	23	23
13	7	19	1	27	37	25	2	0	27	61	0	0	23	23
14	10	17	0	27	38	18	7	2	27	62	0	0	23	23
15	8	15	3	26	39	12	15	0	27	63	0	0	23	23
16	13	14	0	27	40	8	18	0	26	64	0	0	23	23
17	12	15	0	27	41	22	3	1	26	65	0	0	23	23
18	16	11	0	27	42	7	20	0	27	66	0	0	23	23
19	11	16	0	27	43	21	6	0	27	67	0	0	23	23
20	16	8	2	26	44	16	10	0	26	68	0	0	23	23
21	7	20	0	27	45	0	0	25	25	69	0	0	23	23
22	15	11	1	27	46	0	0	25	25	70	0	0	23	23
23	10	17	0	27	47	0	0	25	25					
24	18	8	0	26	48	0	0	25	25					

6. Sonuç ve Değerlendirme

Bu çalışmada bir üniversite hastanesindeki temizlik personellerinin, farklı hedefleri göz ardı etmeden çalışma çizelgeleri planlamıştır. Çizelgeleme 70 personelin bir aylık çalışmalarını kapsamaktadır. Bu çalışma yapılmadan önce, mevcut iş çizelgesinin el ile yapıldığı göz önüne alındığında, çalışmanın faydası bir kez daha ortaya konulmuştur. Çalışan sayısının fazlalığı ve temizlenmesi gereken oda sayıları düşünülünce, problem boyutunun büyük olması çizelgeleme işinin el ile yapılmasını oldukça zorlaştırmaktadır. Ayrıca bu işlemin el ile yapılması iş dağılımdaki adaleti tehlikeye atmaktadır. Kullanılan bu matematiksel modellerle hem çizelgelerin hazırlanma süreci kısalmakta hem de kaliteli çizelgeler elde edilmektedir. Çalışmada geliştirilen matematiksel modelde çalışanların istekleri mümkün olduğu kadarıyla yerine getirilmiştir. Gerçekleştirilmesi gereken

hedefler ve personelin isteklerini en az sapma ile sağlamak için hedef programlama tekniği kullanılmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda kurulan modeller sadece hastane ortamında değil daha birçok sektörde uygulanıp kullanılabilir. Bu çalışmadaki oda sayıları, personel sayıları, personel istekleri ve bunun gibi her türlü unsur artırılarak daha geniş çaplı çizelgeler yapılabilir. Kullanılacak modellerin büyüklüğüne göre meta sezgisel yöntemlerden faydalanılabilir.

Kaynaklar

- Azaiez, M.N., ve Al-Sharif, S.S., (2005), A 0–1 goal programming model for nurse scheduling, *Computers and Operations Research*, 32, 491–507.
- Bağ, N., Özdemir, M., ve Eren, T., (2012), 0-1 Hedef Programlama ve ANP Yöntemi ile Hemşire Çizelgeleme Problemi Çözümü. *International Journal of Engineering Research and Development*, 1,2-6.
- Bard, J.F., Binici, C. ve De Silva, A.H., (2003), Staff scheduling at the United States Postal Service, *Computers and Operations Research*, 30, 745–771.
- Bektur, G. ve Hasgöl, S., (2013), Kıdem seviyelerine göre işgücü çizelgeleme problemi: Hizmet sektöründe bir uygulama, *Afyon Kocatepe Üniversitesi İktisadi ve İdari ve Bilimler Fakültesi Dergisi*, 15, 385-402.
- Bergh, J.V., Beliën, J., Bruecker, P., Demeulemeester, E. ve Boeck, L., (2013), Personnel scheduling: A literature review, *European Journal of Operations Research*, 226, 367–385.
- Charnes, A. ve Cooper, W.W., (1977), Goal programming and multipleobjective optimizations, *European Journal of Operational Research I*, 39-54.
- Chu, S. C. K., (2007), Generating, scheduling and rostering of shift crew-duties: Applications at the Hong Kong International Airport, *European Journal of Operational Research*, 177, 1764-1778.
- Ciritoğlu, C., Akgün, S., Varlı, E., Eren, T., (2017) Kırıkkale Üniversitesi Güvenlik Görevlileri İçin Vardiya Çizelgeleme Problemine Bir Çözüm Önerisi, *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 9 (2) 1-23.
- Corominas, A., Lusa, A., ve Pastor, R., (2004), Planning annualised hours with a finite set of weekly working hours and joint holidays, *Annals of Operations Research*, 128, 217-233.
- Corominas, A., Lusa, A., ve Pastor, R., (2007), Using a MILP model to establish a framework for an annualised hours agreement, *European Journal of Operational Research*, 177, 1495-1506.
- Çetin, E.İ., Kuruüzüm, A. ve Irmak, S., (2008), Ekip Çizelgeleme Probleminin Küme Bölme Modeli ile Çözümü, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3, 47-54.
- Dantzig, B. G., Letter to the Editor—A Comment on Edie’s Traffic Delays at Toll Booths, *Operations Research*, 2, 339–341, 1954.
- De Matta, R. ve Peters, E., (2009), Developing work schedules for an inter-city transit system with multiple driver types and fleet types, *European Journal of Operational Research*, 192, 852-865.
- Edie, L. C., (1954), Traffic delays at toll booths, *Operations Research*, 2, 107–138.
- Ernst, A.T., Jiang, H., Krishnamoorthy, M., ve Sier, D., (2004), Staff scheduling and rostering: a review of applications, methods and models, *European Journal of Operations Research*, 153, 3–27.
- Fırat, M. ve Hurkens, C.A.J., (2011), An improved MIP-based approach for a multi-skill workforce scheduling problem, *Journal of Scheduling*, 15, 363–380.
- Güneş, A., Kahvecioğlu, A. ve Tuncel, H., (2005), Askeri nöbet çizelgelerinin genetik algoritma kullanılarak iyileştirilmesi, *Elektrik-Elektronik- Bilgisayar Mühendisliği 11'inci Ulusal Kongresi ve Fuarı*, İstanbul, 470-474.
- Horn, M., Jiang, H.ve Kilby, P., (2007), Scheduling patrol boats and crews for the Royal Australian Navy, *Journal of the Operational Research Society*, 58, 1284-1293.
- Hung-Tso, L., Yen-Ting, C., Tsung-Yu, C. ve Yi-Chun, L., (2012), Crew rostering with multiple goals: an empirical study, *Computers and Industrial Engineering*, 63, 483–493.
- Kassa, B. A. ve Tizazu, A. E., (2013), Personnel scheduling using an integer programming model- an application at Avanti Blue-Nile Hotels, *Springer Plus*, 2:333, 1-7.

- Labidi, M., Mrad, M., Gharbi, A., ve Louly, M.A., (2014), Scheduling IT Staff at a Bank: A Mathematical Programming Approach, *The Scientific World Journal*, Article ID 768374.
- Lezaun, M., Perez, G., ve De La Maza, E. S., (2006), Crew rostering problem in a public transport company, *Journal of the Operational Research Society*, 57, 1173-1179.
- Lezaun, M., Perez, G., ve De La Maza, E. S., (2007), Rostering in a rail passenger carrier, *Journal of Scheduling*, 10, 245-254.
- Lezaun, M., Perez, G., ve De La Maza, E. S., (2010), Staff rostering for the station personnel of a railway company, *Journal of the Operational Research Society*, 61, 1104-1111.
- Li, J., Burke, E.K., Curtois, T., Petrovic, S. ve Rong, Q., (2012), The falling tide algorithm: a new multi-objective approach for complex workforce scheduling, *Omega*, 40, 283-293.
- Louly, M.A., (2013), A goal programming model for staff scheduling at a telecommunications center, *Journal of Mathematical Modelling and Algorithms in Operations Research*, 12, 167-178.
- Özder, E. H., (2015), *Tedarikçi seçiminde analitik ağ süreci ve hedef programlama tekniklerinin entegrasyonu: Örnek olay çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Yöneyem Araştırması Anabilim Dalı.
- Öztürkoğlu, Y. ve Çalışkan, F., (2014), Hemşire Çizelgelemede Esnek Vardiya Planlaması ve Hastane Uygulaması, *Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 16, 115-133, 2014.
- Romero, C., (2010), Extended lexicographic goal programming: A unifying approach, *Omega*, *The International Journal of Management Science*, 29: 63-71.
- Rönberg, E. ve Larsson, T., (2010), Automating the self-scheduling process of nurses in Swedish healthcare: a pilot study, *Health Care Management Science*, 13, 35-53.
- Sinreich, D. ve Jabali, O., (2007), Staggered workshifts: a way to downsize and restructure an emergency department workforce yet maintain current operational performance, *Health Care Management Science*, 10, 293-308.
- Sungur, B., (2008), Bir güzellik salonunun tur çizelgeleme problemi için karma tamsayı hedef programlama modelinin geliştirilmesi, *İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi Dergisi*, 37, 49-64.
- Şahiner M., Aktürk M. S., Ünlüsoy S., Bedir N., Varlı E., Eren T., (2017), Hemşire Çizelgeleme İçin Model Önerisi: Örnek Uygulama, *Trakya Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10 (2), 185-197.
- Tamiz, M. ve Jones, D.F., (1997), Interactive Framework For Investigation Of Goal Programming Models: Theory And Practice, *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, 6: 52-60.
- Tamiz, M., Mirrazavi, S.K. ve Jones, D.F., (1999), Extensions of Pareto Efficiency Analysis to Integer Goal Programming, *Omega*, 27, (2): 179-188.
- Thompson, G. M. ve Pullman, M. E., (2007), Scheduling workforce relief breaks in advance versus in real-time, *European Journal of Operational Research*, 181, 139-155.
- Todovic, D., Makajic-Nikolic, D., Kostic-Stankovic, M., ve Martic, M., (2015), Police officer scheduling using goal programming, *Policing: An International Journal of Police Strategies and Management*, 38, 295-313.
- Topaloğlu, S., (2006), A multi-objective programming model for scheduling emergency medicine residents, *Computers and Industrial Engineering*, 51, 375-388.
- Trilling, L., Guinet, A., ve Le Magny, D., (2006), Nurse scheduling using integer linear programming and constraint programming, *12th IFAC International Symposium*, Elsevier, 3,651-656.
- Tsai, C.C. ve Li, S.H.A, (2009), A two-stage modeling with genetic algorithms for the nurse scheduling problem, *Expert Systems with Applications*, 36, 9506-9512.
- Ünal, F.M. ve Eren, T., (2016), Hedef Programlama ile Nöbet Çizelgeleme Probleminin Çözümü, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4 (1), 28-37.
- Varlı, E., Eren, T., Gençer, M. A., ve Çetin, S., (2016), Ankara Metrosu M1 Hattındaki Vatmanların Vardiya Saatlerinin Çizelgelenmesi, *3.Uluslararası Raylı Sistemler Mühendisliği Sempozyumu-Karabük*.
- Varlı, E., Eren, T., (2017), Hemşire Çizelgeleme Problemi Ve Hastanede Bir Uygulama, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (1), 34-40.
- Varlı, E., Ergişi, B., Eren, T., (2017), Özel Kısıtlı Hemşire Çizelgeleme Problemi: Hedef Programlama Yaklaşımı, *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, (0) 49, 189-206.
- Yunes, T. H., Moura, A. V., ve De Souza, C. C., (2005), Hybrid column generation approaches for urban transit crew management problems, *Transportation Science*, 39, 273-288.
- Zolfaghari, S., Quan, V., El-Bouri, A. ve Khashayardoust, M., (2010), Application of a genetic algorithm to staff scheduling in retail sector, *International Journal of Industrial and Systems Engineering*, 5, 20-47.

***Streptomyces* sp. K22 ve K30 Suşlarından Lipaz ve Proteaz Enzim Üretimi**

Kadriye ÖZCAN^{1*}, Cengiz ÇORBACI¹

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar: kadriye.ozcan@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 13.10.2017

Kabul Tarihi: 21.11.2017

Özet

Mikrobiyal enzimler önemli bir biyoteknolojik araçlardır. Birçok biyolojik ve kimyasal reaksiyonda rol almaktadırlar ve çeşitli endüstrilerdeki farklı alanlarda kendilerine önemli sayılabilecek bir yer edinmişlerdir. Mikrobiyal enzimler arasında lipaz ve proteazlar, bu grubun önemli birer üyeleridirler. Dolayısıyla, bu enzimleri üreten mikroorganizmaların seçimi ve ürettikleri enzimlerin karakteristiklerinin saptanması, pek çok araştırmacıyı bu alanda çalışmaya teşvik etmektedir. Bu çalışmada, Karadeniz deniz sediment örneklerinden izole edilmiş aktinobakteri suşlarının hücre dışı lipaz ve proteaz enzim üretim kapasitelerinin belirlenmesi ve pH ile sıcaklık kararlılıklarının saptanması amaçlanmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bu organizmaların iyi birer lipaz ve proteaz enzim üreticisi ve bunların enzimlerinin geniş birer pH ve sıcaklık kararlılıklarına sahip oldukları saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lipaz, proteaz, stabilite, *Streptomyces* sp.

Production of Lipase and Protease Enzymes from *Streptomyces* sp. K22 and K30 Strains

Abstract

Microbial enzymes are important biotechnological tools. They play role in several biological and chemical reactions and have acquired a significant place in different fields in various industries. Among microbial enzymes, lipases and proteases are important members of the group. Therefore, the selection of microorganisms producing these enzymes and the determination of their characteristics trigger researchers to work on this field. In this study, it was aimed to investigate production capacities of extracellular lipase and protease enzymes by actinobacteria strains isolated from Black Sea sediment samples and to determine their pH and temperature stabilities. In lights of the results obtained from the study, it was found that these organisms are well-producer of lipase and protease enzymes, and their enzymes have a wide range of pH and temperature stability.

Keywords: Lipase, protease, stability, *Streptomyces* sp.

1. Giriş

Günümüzde endüstriyel üretimde kullanılan enzimlerin pek çoğu mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Çünkü mikroorganizmalardan elde edilen enzimler bitki ve hayvanlardan elde edilenlerle karşılaştırıldığında, aktivitelerinin yüksek olması, arzu edilmeyen ara ürün oluşturmamaları, yüksek stabilite göstermeleri ve ucuz olmaları ile büyük çapta elde edilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler (Wiseman, 1987). Yine, mikroorganizmaların hızlı bir şekilde üreme ve enzim üretme yeteneği, bu grup organizmaların endüstriyel talebi karşılama ilk sırada yer almasını sağlamaktadır (Kumar ve Takagi, 1999). Ayrıca, mikrobiyal çeşitliliğin detaylı bir şekilde incelenmesi ile biyoteknolojik olarak daha kullanışlı ve etkin enzimler üretebilen organizmaların ortaya çıkarılma ihtimali de her daim araştırmacıları, enzim üretici yeni mikrobiyal suşların keşfine teşvik etmektedir (Oberoi ve ark., 2001).

Aktinobakteriler, gram pozitif bakteriler olup hemen hemen her yerde baskın olarak bulunan bir gruptur (Goodfellow ve Williams, 1983). Sekonder metabolit üretim kapasitesi yüksek olan bu organizmalar ticari olarak yoğun bir şekilde farmasötik, nötrasötik ve antitümör ajanları ile enzim ve enzim inhibitörleri gibi pek çok çeşitli biyoteknolojik ürünün üretiminde kullanılmaktadır (Remya ve Vijayakumar, 2008).

Lipaz ve proteaz enzimleri, çeşitli endüstriyel süreçte yoğun bir şekilde kullanım alanı bulan hidrolaz enzimleridirler. Lipazlar, tersinir bir şekilde hayvansal ve bitkisel yağların parçalanmasını katalizleyen enzimler olarak bilinirler ve kağıt, kozmetik, ilaç ve deterjan endüstrisi ile ziraat kimyası alanında potansiyel uygulamalara sahiptirler (Rathi ve ark., 2001). Lipazlar günümüzde, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Candida* ve *Aspergillus* gibi birçok farklı organizma türü tarafından üretilmekte ve ticari olarak piyasada yer almaktadır (Godtfredsen, 1990).

Proteazlar ise proteinlerin peptit bağlarını kırarak etki gösteren enzim grubudur (Aehle, 2007) ve deterjan, gıda, kozmetik, ilaç, deri ve tekstil sanayisinde, atıkların işlenmesinde, tıbbi teşhis ve X ışını filmleri üzerindeki jelatinin bozunması gibi pek çok çeşitli alanda kullanım bulmaktadır. En önemli endüstriyel proteaz üreticisi mikroorganizmalar *Clostridium*, *Bacillus* ve *Pseudomonas* genuslarında yer almalarına (Maal ve ark., 2009) rağmen *Bacillus* türleri ticari olarak proteaz üretmek için sıklıkla kullanılmıştır (Ferrero ve ark., 1996).

Aktinobakteri ailesine ait pek çok organizma da, özgül lipaz ve proteaz üreticileri olarak tanımlanmıştır (Sztajer ve ark., 1988; Garcia-Sanchez ve ark., 2004). Lipaz ve proteaz enzimlerinin birlikte kullanımı deterjan ve tabaklaştırma endüstrisinde olduğu gibi birçok yaygın uygulamaya sahiptir. Dolayısı ile bu enzimleri aynı anda üretebilen organizmalar oldukça önem arz etmektedir (Rangeetha ve ark., 2008). Bu nedenle belirtilen bu çalışmada, Karadeniz deniz sedimentlerinden

izole edilmiş iki *Streptomyces* suşunun hücre dışı lipaz ve proteaz enzimi üretim kapasiteleri ve stabilitelelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mikroorganizmalar

Çalışmada, Karadeniz deniz sediment örneklerinden izole edilmiş *Streptomyces* sp. K22 ve K30 suşları kullanılmıştır.

2.2. Lipaz aktivite tayini

Lipaz enzim aktivitesi, Rapp ve Backhaus (1992) tarafından önerilen metot modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Özetle, 750 µl p-nitrofenol palmitat (pNPP) solüsyonu [10 ml 2-propanol içerisinde çözündürülen 30 mg p-nitrofenil palmitat, 500 µl Triton X-100 içeren 90 ml 50 mM Tris-HCl (pH 7.0) ilave edilmiştir] ile 500 µl örnek karıştırılmış ve 37°C'de 15 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında 100 µl 1 M Na₂CO₃ solüsyonu ilave edilmiş ve tekrar 37°C'de 15 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası, her bir örnekten uygun hacim alınmış ve 415 nm'de spektrofotometrede ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.3. Proteaz aktivite tayini

Proteaz enzim aktivitesinin analizinde, universal proteaz aktivite yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Özetle, 800 µl kazein solüsyonu [50 mM Tris-HCl tamponu (pH 7.0) içerisine %0,65 oranında kazein ilave edilmiştir] ile 320 µl örnek karıştırılmış ve 37°C'de 15 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası, karışıma 800 µl 110 mM trikloroasetik asit (TCA) solüsyonu ilave edilmiş ve karışım tekrar 37°C'de 30 dakika inkübe edilmiştir. Daha sonra karışım, 8000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş ve 500 µl filtrat üzerine 1,25 ml 500 mM Na₂CO₃ solüsyonu ve 250 µl dilüe Folin-Ciocalteu reaktifi ilave edilmiştir. Karışım, su banyosunda 37°C'de 30 dakika inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonrası, her bir örnekten uygun hacim alınmış ve 655 nm'de spektrofotometrede ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.4. Total protein tayini

Enzim örneklerindeki protein miktarları, Bradford (1976) tarafından önerilen yöntem sığır serum albümini standart olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.5. Enzim üretimi

Hücre dışı lipaz ve proteaz enzimlerinin üretimi, batık kültür fermentasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Lipaz üretimi, 250 ml Erlenmeyer içerisinde hazırlanmış 50 ml sıvı fermentasyon besiyerinde [g/L: pepton, 5; maya özütü, 5; NaCl, 0.5; CaCl₂, 0.05 ve %1 tribütirin, pH 7.0) gerçekleştirilmiştir (Kumar ve ark., 2005). Proteaz üretimi ise 250 ml Erlenmeyer içerisinde hazırlanmış 50 ml sıvı fermentasyon besiyerinde [g/L: glukoz, 10; pepton, 5; maya özütü, 5; KH₂PO₄, 1; MgSO₄.7H₂O, 0.2, pH 7.0) gerçekleştirilmiştir (Mehrotra ve ark., 1999). Dört günlük aktinomiset suşlarından alınmış uygun miktarda süspansiyon, final hacmi %5 olacak şekilde fermentasyon besiyerlerine ilave edilmiş ve erlenler 120 rpm ve 28°C'de 4 gün inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası fermentasyon besiyerleri +4°C'de 6000 rpm'de santrifüjlenmiş ve hücrelerden arındırılmış fermentasyon ekstraları, müteakip denemelerde kullanılmıştır.

2.6. pH ve sıcaklık stabilitesi

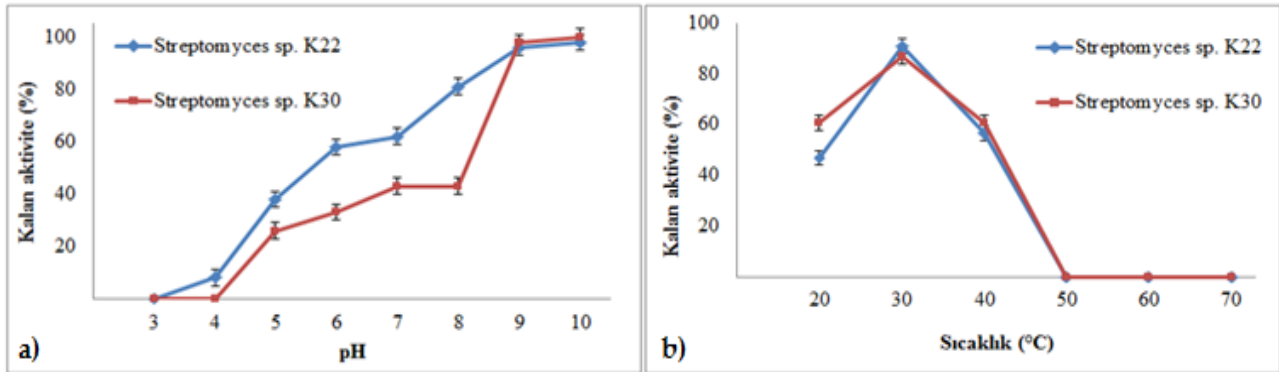
Enzimlerin pH stabilitelelerinin saptanmasında, enzim ekstraları iki hacim aseton içerisinde 6000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek çöktürülmüş ve elde edilen pelletler, 3 ila 10 pH derecelerine sahip tampon sistemlerinde çözündürülmüştür. Elde edilen solüsyonlar, 37°C'de 2 saat inkübe edilmiş ve enzim aktiviteleri yukarıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Enzimlerin sıcaklık stabilitelelerinin saptanmasında ise ekstralar farklı sıcaklık derecelerinde (20, 30, 40, 50, 60 ve 70°C) 2 saat inkübe edilmiş ve aktiviteler yukarıda belirtildiği gibi saptanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

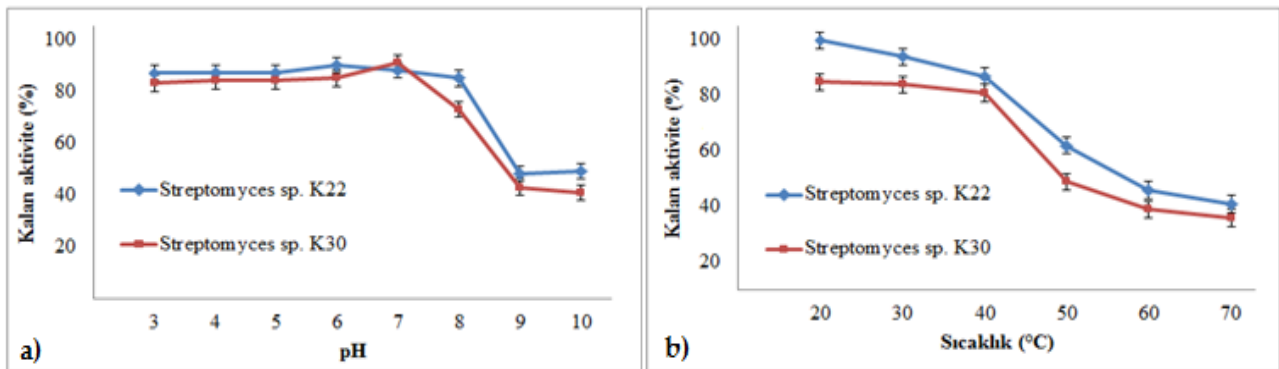
Çalışmamızda, katı besiyerlerinde lipaz ve proteaz enzimlerini ürettikleri bilinen *Streptomyces* sp. K22 ve K30 suşlarının batık kültür fermentasyon tekniği ile hücre dışı enzim üretim kapasiteleri incelenmiş ve 28°C'de 4 günlük bir inkübasyon sonrasında elde edilen fermentasyon ekstraları hücre dışı enzim üretimleri açısından değerlendirilmiştir. Bu aktinomiset suşları, lipaz enzimi açısından sırası ile 0,53 ve 0,46 U/ml; proteaz enzimi açısından ise 1,71 ve 1,92 U/ml aktivite göstermişlerdir. Bu organizmaların spesifik enzim aktiviteleri ise lipaz için sırası

ile 11,00 ve 11,29 U/mg ve proteaz için 14,45 ve 18,46 U/mg şeklinde olmuştur. Elde edilen bu veriler literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığı zaman bu organizmaların iyi birer lipaz ve proteaz enzim üreticileri oldukları görülmektedir. Örneğin, Mobarak-Qamsari ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, *Pseudomonas aeruginosa* KM110 bakterisinden lipaz üretimi gerçekleştirilmiş ve çalışmamıza benzer şekilde yapılan aktivite çalışmaları sonucunda, substrat olarak zeytinyağı kullanarak pH 7.0'da maksimal lipaz aktivitesini 0,46 U/ml olarak bulmuşlardır.

Streptomyces sp. K22 ve K30 suşları tarafından lipaz ve proteaz enzimlerin pH ile sıcaklık stabiliteyi de ayrıca çalışmamızda incelenmiştir. Bu organizmalar tarafından üretilen lipaz enzimlerinin, proteaz enzimlerine göre nispeten daha dar bir pH ve sıcaklık skalasında stabil kalabildikleri saptanmıştır (Şekil 1 ve 2). Lipaz enzimi üreten suşlar kıyaslandığı zaman ise her iki suşun da birbirine yakın stabilite değerleri gösterdiği saptanmış ve *Streptomyces* sp. K22 suşu diğer suşa nazaran pH değişimlerinde daha kararlı iken *Streptomyces* sp. K30 suşunun sıcaklık değişimlerinde daha kararlı olduğu bulunmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. *Streptomyces* sp. K22 ve K30 suşları lipaz enzimlerinin pH (a) ve sıcaklık (b) stabiliteyi



Şekil 2. *Streptomyces* sp. K22 ve K30 suşları proteaz enzimlerinin pH (a) ve sıcaklık (b) stabiliteyi

Proteaz enzimleri ise hem pH hem de sıcaklık açısından geniş birer stabilite skalasına sahip olmuştur (Şekil 2). Her iki organizma tarafından üretilen proteaz enzimleri, 2 saat boyunca 20 ila

70°C arasındaki sıcaklık uygulamalarına maruz kalmaları sonucunda hala belirgin aktiviteler göstermişlerdir. Yine de, 8'den sonra pH derecelerinde ve 40°C'den sonraki sıcaklık derecelerinde yaklaşık olarak %50'ye varan birer aktivite kaybı yaşamışlardır.

Stabilite sonuçları, literatür ile kıyaslanacak olursa bu organizmalar tarafından üretilen lipaz ve proteaz enzimlerinin önemli stabilite değerlerine sahip oldukları açıkça görünmektedir. Örneğin, Ghorbel ve arkadaşları (2014) tarafından hücre dışı proteazların izolasyonu ve karakterizasyonu konusunda gerçekleştirilen çalışmada araştırmacılar, *Streptomyces flavogriseus* HS1 aktinobakteri türünden elde ettikleri proteaz enzimin pH 6 ila 10 dereceleri arasında %80 civarı termal stabiliteye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, bu enzimin bir saat boyunca 40 ve 50°C'de bekletildiğinde yaklaşık olarak sırası ile %10 ve 25 civarı aktivite kaybettiğini, 60°C'de bir saat bekletildiğinde ise aktivitenin tamamen yok olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmamızdan elde edilenler bu sonuçlar ile karşılaştırıldığında, çalışmada kullanılan organizmalar bu literatür ile benzer pH stabiliteleri göstermelerine karşın sıcaklık stabilitelerinde önemli farklılıklar bulunmaktadır. Şekil 2b'de de görüldüğü gibi, 2 saat 60°C'de bekletildikten sonra bile proteaz enzimleri yaklaşık %40-50 civarı aktivite göstermişlerdir. Bir diğer çalışmada Izrail-Zivkovic ve arkadaşları (2010), *P. aeruginosa* ATCC 27853 türünden proteaz enzimini izole etmişler ve kısmi saflaştırmışlardır. Gerçekleştirilen denemeler sonrasında elde edilen proteaz enzimi, sadece nötral ve bazik pH koşullarında stabil kalabilmiş asidik koşullarda ise aktivitesini neredeyse tamamen kaybetmiştir. Sıcaklık stabilitesi açısından ise enzim, 50°C'de 1.5 saat bekletildiğinde sadece %20 civarı bir aktivite kaybı yaşarken 60 ve 70°C sıcaklıklarda ise aktivitesinin yaklaşık %80 ila 90'ını kaybetmiştir. Yine, çalışmamızdan elde edilen stabilite sonuçları bu literatür ile kıyaslandığında *Streptomyces* sp. K22 ve K30 suşları tarafından üretilen proteaz enzimlerinin daha iyi stabilite gösterdikleri açıktır. Proteaz enzimlerinin yanı sıra, Ülker ve arkadaşları (2011) tarafından *Trichoderma harzianum* türünün ürettiği lipaz enziminin izolasyonu ve karakterizasyonu konulu çalışmada araştırmacılar, elde ettikleri lipaz enzimini 20 dakika boyunca 20 ila 80°C sıcaklıklara maruz bırakmışlar ve sonuçta, enzimin sadece 20 ila 40°C arasında yüksek stabilite gösterdiğini sıcaklığın artması ile enzimin tamamen aktivitesini kaybettiğini belirtmişlerdir. Çalışmamızda lipaz enzimleri, benzer stabilite sonuçları göstermişler ancak 2 saat boyunca yüksek sıcaklıklara maruz kalmışlardır. Diğer taraftan, araştırmacılar 24 saat boyunca +4°C'de farklı pH derecelerinde enzim solüsyonunu bekletmişler ve çalışmamıza benzer pH stabiliteleri elde etmişlerdir.

4. Sonuç

Enzimler hakkındaki bilgilerimizin çoğu eskilere dayanmakla birlikte, günümüzde enzimlerin üretiminde mikroorganizmaların kullanımı yakın geçmişe dayanmaktadır. Fermentasyon

ortamlarının zenginleşmesi, üretim koşullarının gelişmesi ve doğru suşların seçimi gibi pek çok sebep, enzimlerin üretiminde mikrobiyal kaynakları ön plan çıkarmıştır. Mikrobiyal enzim teknolojisinde en temel ve önemli konu, en uygun enzim ve bu enzimi üreten türün seçimidir. Bu bağlamda, mevcut çalışmada, yeni enzim üretici suşların belirlenmesi ve bu enzimlerin pH ve sıcaklık stabilitelerinin saptanması amaçlanmış olup elde edilen veriler çeşitli endüstriyel süreçlerde bu organizmaların ve/veya onların enzimlerinin kullanılabilceğini göstermektedir. Şüphesiz, bu enzimlerin saf bir şekilde elde edilmesi ve detaylı karakterizasyonunun sağlanması elzemdir.

Teşekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje no: FEN-BAP-A-250414-65 ve FEN-BAP-A-140316-79) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Aehle, W., (2007). *Enzymes in Food Applications, Enzymes In Industry – Production and Applications*. Wiley-Verlag.
- Bradford, M., (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2), 248-254.
- Ferrero, M.A., Castro, G.R., Abate, C.M., Baigori, M.D., Sineriz, F., (1996). Thermostable alkaline proteases of *Bacillus licheniformis* MIR 29: Isolation, production and characterization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 45, 327.
- Garcia-Sanchez, A., Cerrato, R., Larrasa, J., Ambrose, N.C., Parra, A., Alonso, J.M., Hermoso-de-Mendoza, M., Rey, J.M., Mine, M.O., Carnegie, P.R., Ellis, T.M., Masters, A.M., Pemberton, A.D., Hermoso-de-Mendoza, J., (2004). Characterisation of an extracellular serine protease gene (nasp gene) from *Dermatophilus congolensis*. *FEMS Microbiology Letters*, 231: 53-57.
- Ghorbel, S., Kammoun, M., Soltana, H., Nasri, M., Hmidet, N., (2014). *Streptomyces flavogriseus* HS1: Isolation and characterization of extracellular proteases and their compatibility with laundry detergents. *BioMed Research International*, 2014, 1-8.
- Godtfredsen, S.E., (1990). *Microbial lipases*. In W.M. Fogarty and E.T. Kelly (Eds.), *Microbial Enzymes and Biotechnology* (pp. 255-274). Elsevier: Amsterdam.
- Goodfellow, M., Williams, S.T., (1983). Ecology of actinomycetes. *Annual Review of Microbiology*, 37, 189-216.
- Izrael-Zivkovic, L., Gojgic-Cvijovic, G., Karadzic, I., (2010). Isolation and partial characterization of protease from *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(8), 1041-1052.
- Kumar, C.G., Takagi, H., (1999). Microbial alkaline protease; from a bio industrial view point. *Biotechnology Advances*, 17, 561-594.
- Kumar, S., Kikon, K., Upadhyay, A., Kanwar, S.S., Gupta, R., (2005). Production, purification, and characterization of lipase from thermophilic and alkaliphilic *Bacillus coagulans* BTS-3. *Protein Expression and Purification*, 41, 38-44.
- Maal, K.B., Emtiazi, G., Nahvi, I., (2009). Production of alkaline protease by *Bacillus cereus* and *Bacillus polymixa* in new industrial culture mediums and its immobilization. *African Journal of Microbiology Research*, 3, 491.
- Mehrotra, S., Pandey, P.K., Gaur, R., Darmwal, N.S., (1999). The production of alkaline protease by a *Bacillus* species isolate. *Bioresource Technology*, 67, 201-203.

- Mobarak-Qamsari, E., Kasra-Kermanshahi, R., Moosavi-Nejad, Z., (2011). Isolation and identification of a novel, lipase-producing bacterium, *Pseudomonas aeruginosa* KM110. *Iranian Journal of Microbiology*, 3(2), 92-98.
- Oberoi, R., Beg, Q.K., Puri, S., Saxena, R.K., Gupta, R., (2001). Characterization and wash performance analysis of an SDS-stable alkaline protease from a *Bacillus* sp. *World Journal of Microbiology&Biotechnology*, 17, 493-497.
- Sangeetha, R., Geetha, A., Arulpandi, I., (2008). Optimization of protease and lipase production by *Bacillus pumilus* SG 2 isolated from an industrial effluent. *The Internet Journal of Microbiology*, 5(2), 1-8.
- Rapp, P., Backhaus, S., (1992). Formation of extracellular lipase by filamentous fungi, yeasts and bacteria. *Enzyme and Microbial Technology*, 14, 938-943.
- Rathi, P., Saxena, R.K., Gupta, R., (2001). A novel alkaline lipase from *Burkholderia cepacia* for detergent formulation. *Process Biochemistry*, 37, 187-192.
- Remya, M., Vijayakumar, R., (2008). Isolation and characterization of marine antagonistic actinomycetes from west coast of India. *Medicine and Biology*, 15(1), 13-19.
- Sztajer, H., Maliszewska, I., Wieczorek, J., (1988). Production of exogenous lipase by bacteria, fungi and actinomycetes. *Enzyme and Microbial Technology*, 10, 492-497.
- Ülker, S., Özel, A., Çolak, A., Alpay Karaoğlu, Ş., (2011). Isolation, production, and characterization of an extracellular lipase from *Trichoderma harzianum* isolated from soil. *Turkish Journal of Biology*, 35, 543-550.
- Wiseman, A., (1987). *Handbook of Enzymes Biotechnology, Second Edition*. Ellis Horwood Limited: Chichester.

Ribavirin Baskılanmış Polimer Temelli Ribavirin-Seçici Potansiyometrik PVC-Membran Mikrosensör Geliştirilmesi

Murat YOLCU^{1*}, Zuhâl YOLCU¹, Saim TOPÇU¹, Nihal YARDIM ÇELİK¹

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar: murat.yolcu@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.10.2017
Kabul Tarihi: 27.11.2017

Özet

Bu çalışmada antiviral bir ilaç etken madde olan ribavirinin moleküler baskılanmış polimeri (MIP) süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve bu polimer ile ribavirin seçici potansiyometrik mikrosensör hazırlanmıştır. Hazırlanan mikrosensörün potansiyometrik performansları araştırılmıştır. En iyi potansiyometrik performans özelliklerini % 4 MIP, % 67 nitrofeniloktyleter, % 29 polivinilklorür bileşimine sahip sensörün sergilediği belirlendi. Bu sensörün doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M, 10 katlık konsantrasyon değişimindeki mV farkı 29,8, tayin limiti $8,7 \times 10^{-6}$ M, cevap zamanı ~ 10 s olarak belirlendi. Geliştirilen ribavirin seçici mikrosensör kullanılarak bazı ticari ilaçlarda ribavirin tayinleri başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılama, Ribavirin, İyon seçici sensör, Potansiyometri.

Development of a Ribavirin Selective Potentiometric PVC-Membrane Microsensor based on Ribavirin Imprinted Polymer

Abstract

In this study, a molecularly imprinted polymer (MIP) of ribavirin, which is an antiviral active drug, was synthesized by suspension polymerization and on the basis of the synthesized polymer, ribavirin selective potentiometric microsensor was constructed. Potentiometric performance characteristics of the microsensor was investigated. It was determined that the sensor membrane at the ratio of 4% MIP, 67% nitrophenyloctylether and 29% polyvinyl chloride performed the best potentiometric performance characteristics. For this sensor; linear range, slope, detection limit and response time were determined as 1×10^{-5} - 1.0×10^{-2} M, 29.8 mV/decade, $8,7 \times 10^{-6}$ M, and ~ 10 s, respectively. Potentiometric determinations of ribavirin in commercial drug samples were successfully performed by using ribavirin selective microsensor.

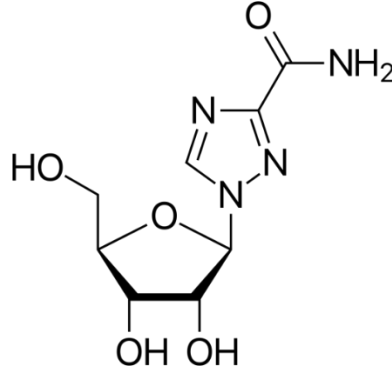
Keywords: Molecular imprinting, Ribavirin, Ion selective sensor, Potentiometry.

1. Giriş

Ribavirin (Şekil 1.) antiviral bir ilaç etken maddedir. Bazı DNA ve RNA virüslerine karşı sahip olduğu geniş spektrum aktivitesi sayesinde oldukça etkilidir. RNA polimeraz faaliyetini inhibe eder yani viral genetik materyalin kopyalanması sürecine müdahale eder. Ribavirin plazma proteinlerine bağlanmayan hidrofilik bir moleküldür. Yakın zamana kadar astım rahatsızlığına yol açan solunum sinsityal viral enfeksiyonların tedavisinde kullanılırken, günümüzde çoğunlukla hepatit C tedavisinde interferon ilaçlarıyla beraber kullanılmaktadır (Scott ve Perry, 2002).

Günümüzde ilaç etken madde tayinleri genellikle maliyeti yüksek yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ribavirin'in biyolojik ve klinik numunelerdeki analizleri kromatografi (Zironi ve ark. 2011; Lijke ve ark. 2012), spektrofotometri (Alarfaj ve El-Toh, 2012), kapiler elektroforez (Breadmore ve ark. 2004) gibi yöntemlerle yapılabilmektedir. İyon seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometrik metotlar daha pahalı tayin yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda çoğu tayinlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Potansiyometrik sensörlerin yapımında çok farklı kimyasal özelliklere sahip analite özgü seçici maddeler kullanılmaktadır (Bochenska, 1998). Seçiciliği sağlayan materyaller olarak moleküler baskılanmış polimerler (MIP) de sıklıkla kullanılmaktadır. Baskılama sonucu oluşan kalıp, baskılanan türe (iyona veya molekül) özgüdür. Bundan dolayı polimer matriks, baskılanan türün de içinde olduğu bir karışımda ilgili türe karşı % 100'e yakın oranda seçici davranmaktadır (Karabörk, 2007; Yolcu, 2011). MIP'lerin seçici materyaller olarak kullanılmasıyla ilaç etken madde özelliği sergileyen çok sayıda moleküle seçici elektrot geliştirilmiştir (Javanbakht ve ark 2008; Yarman ve Scheller, 2014). Literatürde ribavirin molekülünün baskılanması üzerine çalışmalara rastlamak mümkündür. Örneğin; ribavirin'in seçici olarak tanınması amacıyla çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyinde ribavirin baskılanmış polimerler geliştirilmiştir (Xu ve ark. 2012). Grafen oksit ile takviye edilmiş ve metakrilik asit fonksiyonel monomerinin kullanıldığı ribavirin baskılanmış polimerin kullanılması ile hazırlanan ribavirin seçici PVC membran elektrot geliştirilmesi üzerine çok yakın zamanda bir çalışma yapılmıştır (Jian-Wen ve ark, 2017).

Bu çalışmada, 1-vinilimidazol fonksiyonel monomeri, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı, benzoil peroksit (BPO) polimer başlatıcısı kullanılarak ribavirin'in moleküler baskılanmış polimerinin sentezlenmesi, bu polimerin seçici materyal (iyonofor) olarak kullanımıyla ribavirin-seçici PVC membran potansiyometrik mikrosensörün geliştirilerek performansının araştırılması ve ribavirin-seçici sensörün kullanılması ile bazı ticari ilaçların ribavirin içeriklerinin belirlenmesi amaçlandı.



Şekil 1. Ribavirin (1-β-D-ribofuranosil-1, 2, 4-triazol-3-karboksamid)'in kimyasal yapısı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Kimyasallar

Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), benzoil peroksit (BPO), 1-vinilimidazol (1-viim), polivinilalkol (PVA), toluen, etanol, tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (NPOE), dioktilsebakat (DOS) ve grafit Sigma-Aldrich firmasından, ribavirin Roche firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG firmasından, çalışmada kullanılan diğer tuzlar ve çözücüler Merck firmasından temin edildi.

Cihazlar

Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı araştırma laboratuvarımızda geliştirilen ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. Tartım işlemlerinde, Shimadzu (Model AUX220) analitik terazi kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka deiyonize su cihazı ile temin edildi.

Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart çözeltiler deiyonize su ile analitik saflıktaki stoktan konsantrasyonu 0,01 M olacak şekilde hazırlandı ve istenilen derişimlere seyreltildi.

Ribavirin Baskılanmış Polimerin Sentezi

Hedef molekül olarak ribavirin, fonksiyonel monomer olarak 1-vinilimidazol, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve polimer başlatıcısı olarak benzoil peroksite kullanıldığı

süspansiyon polimerizasyonu ile ribavirin molekülü baskılanmış polimer (MIP) sentezlendi. Bu amaçla; 500 mg ribavirin 50 mL'lik bir balona alınarak 30 mL deiyonize suda çözüldü. Ribavirin çözeltisi üzerine, 0,5 mL 1-vinilimidazol ilave edilip çözüldü. Çözelti karışımın üzerine 3 mL toluende çözülen 8 mL EGDMA ilave edildi. Elde edilen monomer karışımında 0,015 g benzoil peroksit çözüldükten sonra balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözeltiden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 50 mL'lik bir başka balonda, 50 mg polivinil alkol (PVA), 12,5 mL deiyonize suda çözüldü ve çözeltiden 20 dakika N₂ gazı geçirildi. PVA çözeltisi içeren balon, manyetik karıştırıcı üzerinde termostatik ayarlı yağ banyosunda 60 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra içerisine monomer karışımı ilave edilerek polimerleşmenin tamamlanması için 60 °C'de 24 saat bırakıldı. Beyaz renkli ribavirin baskılanmış polimerler elde edildi. Reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için polimerler etanol/su (50/50; v/v) karışımında yıkandı. Ayrıca MIP ile karşılaştırmak amacıyla yukarıdaki aynı sentez metodu kullanılarak ribavirin içermeyen baskılanmamış polimer (NIP) de hazırlandı.

Polimerden Kalıp Molekülün Uzaklaştırılması

Sentezlenen ribavirin baskılanmış polimerlerden ribavirinin uzaklaştırılması için, 50 mg polimer 20 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile çalkalayıcı kullanılarak 24 saat etkileştirildi. pH'sı nötral olan süzüntü elde edilene kadar polimerler deiyonize su ile yıkandı.

Ribavirin Seçici Mikro Sensörün Hazırlanması

Genel olarak sensörlerin hazırlanması iki aşamadan oluşmuştur (Isildak ve ark., 2004; Yolcu M, 2008). Katı kontak karışımının hazırlanması aşamasında; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve % 15 sertleştirici (Desmadur RFE) içeren karışım THF çözücüsü içerisinde 15-20 dakika karıştırıldı, uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap, 0,1-0,2 mm uzunlukta metalik açıklık ve geri kalan 5-6 cm izole kablodan oluşan) bu karışıma 3-5 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 50-60 °C'de bir gece beklemeye bırakıldı. PVC membran kokteylinin hazırlandığı ikinci aşamada; ağırlıkça % 4-8 MIP, % 65-67 NPOE veya DOS, % 27-29 PVC içeren karışımın THF çözücüsünde çözülmesiyle hazırlandı. Son olarak katı kontak yüzeyleri, yukarıda bileşimi verilen PVC-membran kokteyline 4-5 defa daldırılarak kaplandı ve oda şartlarında 3-4 saat kurumaya bırakıldı. Benzer işlemler MIP yerine NIP kullanılarak ta uygulandı.

2.2. Metot

Hazırlanan ribavirin-seçici sensörün potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, cevap zamanları, kalibrasyon, pH çalışma aralığı, tayin limitleri ve kullanım ömürleri v.b.) incelendi

(IUPAC 1994). Günlük ölçümlerden önce; sensörler 10^{-3} mol/L derişimindeki standart ribavirin çözeltilerinde 6 saat şartlandırıldı. Sensörler kullanımda oldukları zaman dilimi içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Sensör ve referans elektrotun 5 mL' lik çözeltiliye aynı derinlikte daldırılmasıyla, potansiyel ölçümleri gerçekleştirildi. Her ölçümden önce sensör ve referans elektrot deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla 10^{-2} - 10^{-7} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart çözeltilerde gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

Öncelikle çok sayıda özdeş sensör hazırlandı. Özdeş sensörlerden en iyi performansı sergileyen sensör seçilerek potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Hazırlanan sensörler için test edilen optimum membran bileşimleri ve bazı potansiyometrik performans özellikleri Tablo 1.'de verilmiştir. Tablo1. incelendiğinde RBV-1 sensörün diğerlerine göre daha iyi performans sergilediği görülmektedir. Tablonun en alt satırında verilen sensör; (Jian-Wen ve ark, 2017) MIP yapısı ve membran bileşimi farklı ve iç çözeltili içeren klasik elektrot tipindedir. Ancak bu sensörün RBV-1 sensöre göre eğimi daha yüksek, tayin limiti daha düşük ve çalışma aralığı daha dardır. Cevap zamanı açısından çalışmamızda hazırladığımız RBV-1 sensör daha avantajlıdır. Ayrıca RBV-1 sensör bütünüyle katı yapıda olup minyatürizasyona uygundur. Bu yönleriyle geliştirilen RBV-1 sensörün avantajlı olduğu söylenebilir.

Tablo 1. Ribavirin-seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri.

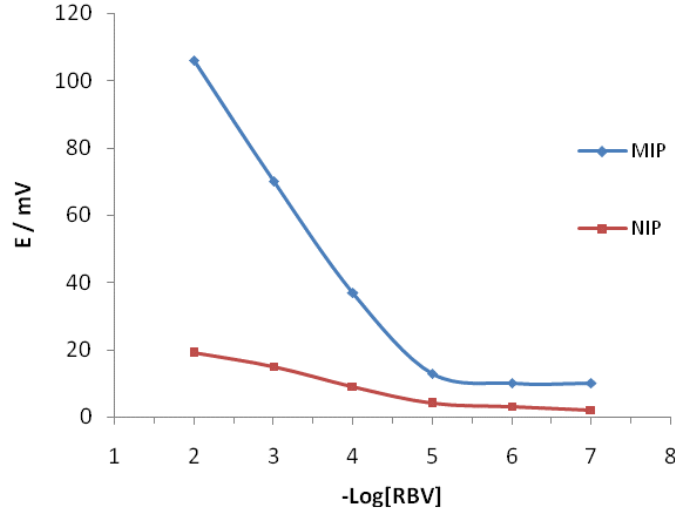
Sensör	Membran Bileşimi (% Kütlece)				Potansiyometrik Davranış				
	MIP	PVC	NPOE	DOS	mV Değişimi (Eğim)	Doğrusal Çalışma Aralığı (mol/L)	Tayin Limiti (mol/L)	Cevap zamanı (s)	pH Çalışma Aralığı
RBV-1*	4	29	67	-	29,8	10^{-2} - 10^{-5}	$8,7 \times 10^{-6}$	8-10	6-7
RBV-2	8	27	65		23,0	10^{-2} - 10^{-4}	$4,6 \times 10^{-5}$	8-10	6-7
RBV-3	4	29	-	67	21,7	10^{-2} - 10^{-4}	$3,3 \times 10^{-4}$	8-10	6-7
RBV-4	8	27	-	65	19,4	10^{-2} - 5×10^{-4}	$3,1 \times 10^{-4}$	8-10	6-7
RBV**	7	31	-	61	45,6	10^{-4} - 10^{-6}	1×10^{-7}	180	3-5

*Aynı sensörün MIP yerine NIP içeren tipi de hazırlanmıştır.

**Literatür çalışmasıdır ve membran bileşiminde ek olarak %1 grafen oksit içermektedir (Jian-Wen ve ark, 2017).

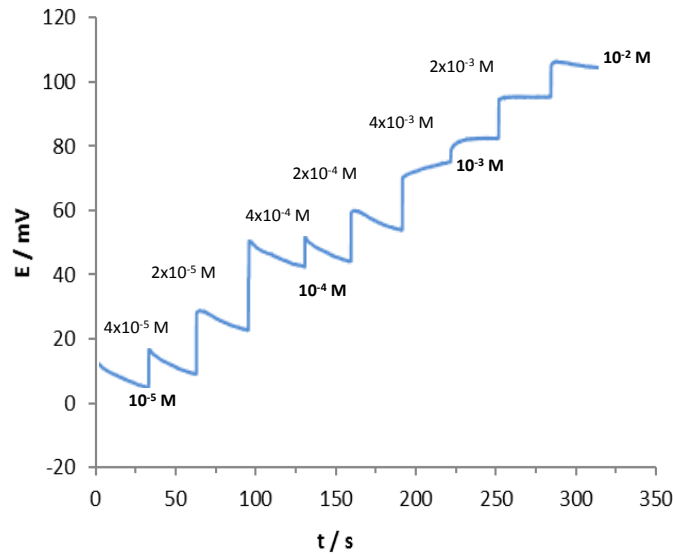
Şekil 2.'de MIP ve ve NIP ile hazırlanan sensörlerin sensörün potansiyel-zaman grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde MIP ile hazırlanan sensörün beklenildiği gibi NIP ile hazırlanan sensöre göre performansının çok iyi (doğrusal çalışma aralığı oldukça geniş

ve eğimi yüksek) olduğu görülmektedir. MIP sensörün cevabının daha yüksek olmasının nedeni; iyonofor görevi gören polimerik yapı içerisinde ribavirine özgü kalıpların (kavite) mevcut olması ve çözeltilerde bulunan ribavirin moleküllerinin bu boşluklar ile etkileşiminin fazla olmasıdır.

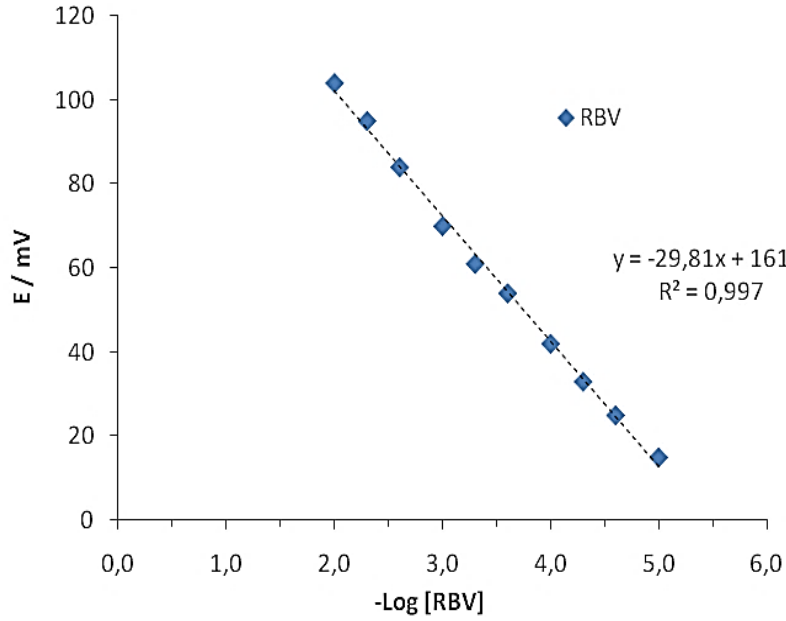


Şekil 2. MIP ve NIP ile hazırlanmış sensörlere ait potansiyel-zaman grafikleri.

Şekil 3.'de 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M derişim aralığındaki ribavirinin ara çözeltilerine sırasıyla daldırılan RBV-1 sensörün ait potansiyometrik davranışı ve Şekil 4.'de kalibrasyon grafiği görülmektedir. Kalibrasyon grafiğinden geliştirilen RBV-seçici sensörün çok sayıda ara çözeltiliye karşıda oldukça doğrusal davrandığı söylenebilir.



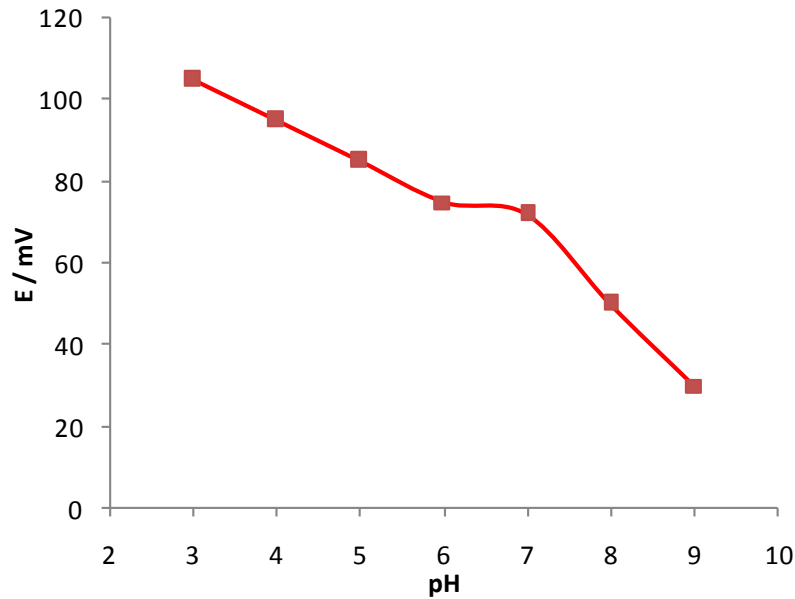
Şekil 3. RBV-seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği (ara çözeltiler için)



Şekil 4. RBV-seçici sensöre ait ara çözelti kalibrasyon grafiği.

pH Çalışma Aralığı

Sensörlerin çalışabileceği pH aralığının tespit edilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla içerisinde ribavirin derişimi 10^{-3} M olarak sabit tutulan tampon çözeltiler (pH= 3-9 aralığında) kullanıldı. Ribavirin-seçici sensörlerin pH'ya karşı potansiyometrik davranışları grafiksel olarak Şekil 5.'de görülmektedir. Grafikten sensörün nötral bölgeye yakın (pH=6-7) ve çok dar bir aralıkta pH değışiminden etkilenmediği ancak diğer pH değerlerinde oldukça etkilendiği görülmektedir. Bu durumun ribavirin yapısında bulunan amin gruplarının proton ilgisinden kaynaklanabileceği söylenebilir.



Şekil 5. RBV-seçici sensöre ait pH çalışma aralığı grafiği.

Tekrarlanabilirlik Çalışması

10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-3} M derişim aralığındaki standart ribavirin çözeltilerine (düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş) sırasıyla daldırılan ve 10 kez tekrarlanan ribavirin-seçici sensörün potansiyometrik verileri Tablo 2.'de görülmektedir.

Tablo 2. Ribavirin-seçici sensöre ait ortalama ve standart sapma değerleri.

Derişim (mol/L)	Ölçümler (mV)										$\bar{x} \pm s$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10^{-2}	104,4	104,0	104,4	104,5	104,3	104,5	105,2	104,4	105,3	103,4	104,4±0,5
10^{-3}	70,6	70,5	70,4	70,3	69,6	70,3	70,1	69,5	69,4	71,2	70,2±0,6

*n=10 için ortalama değer olup standart sapması ile birlikte verilmiştir.

Elde edilen verilerden geliştirilen sensörün oldukça geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-2} M) doğrusal ve tekrarlanabilir davrandığı, çok düşük ribavirin derişimlerine ($\sim 10^{-6}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (~ 10 sn) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırının $8,65 \times 10^{-6}$ M ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişiminin $29,8 \pm 2,1$ mV olduğu hesaplanmıştır. Sensörün kullanım ömrü ortam şartlarına bağlı olarak yaklaşık 4-6 haftadır.

Ticari İlaç Numunelerinin Ribavirin İçeriğinin Belirlenmesi

Ribavirin içeriği belirlenecek ilaç numuneleri (her tablet yaklaşık 200 mg ribavirin içermekte) suda çözülerek 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüş, sonrasında potansiyometrik analize hazır hale getirilmiştir. Standart ribavirin çözeltileri için elde edilen potansiyel değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri ve bunlara ait doğru denklemleri oluşturulmuştur. Standart ekleme yöntemi (Skoog ve ark., 2004) uygulanarak sonuçlar hesaplanmıştır (Tablo 3.). Elde edilen veriler beyan edilen ticari değerler ile kıyaslandığında RBV-seçici sensörün yaklaşık %7-13 bağıl hata aralığında çalıştığını sonucuna varılmıştır.

Tablo 3. Ticari ilaç numunelerinin potansiyometrik tayin sonuçları.

Numune No	İlaç	Potansiyometrik Metot	Ambalaj Değeri	% Bağıl Hata
		(mg/tablet)*	(mg/tablet)	
1	A	222±5	200	11,0
2	B	225±8	200	12,5
3	C	215±4	200	7,5

* Değerler n = 3 için ortalama ribavirin miktarları standart sapması ile birlikte verilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Süspansiyon yöntemi ile sentezlenen ribavirin baskılanmış polimerlerin seçici materyal olarak kullanıldığı ribavirin-seçici potansiyometrik mikrosensör geliştirilmiştir. Geliştirilen mikrosensör kullanılarak bazı ticari ilaçların ribavirin içerikleri başarıyla belirlenmiştir. Ribavirin farklı polimerizasyon yöntemleriyle baskılanması ve performansı daha iyi mikrosensör tiplerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalarımız devam edecektir.

Teşekkür

Bu çalışmanın potansiyel ölçümlerinde kullanılan çok kanallı potansiyometrenin dizayn edilmesinde **FEN-BAP-A-160512-36** ve bazı kimyasalların temin edilmesinde **FEN-BAP- A-250414-48** numaralı projelerle destek olan Giresun Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- Alarfaj, N. A., and El-Toh, M. F., (2012). Determination of the anti-viral drug Ribavirin in dosage forms via micelle-enhanced spectrofluorimetric method. *Luminescence*, 28(2), 190-194.
- Bochenska, M. (1998). Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes. *Journal of Molecular Structure*. 450, 107-115.
- Breadmore, M. C., Theurillat, R., and Thormann, W., (2004). Determination of ribavirin in human serum and plasma by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 25, 1615-1622.
- Isildak, I., Yolcu, M., Isildak, O., Demirel, N., Topal, G., and Hosgoren, H. (2003). All-solid-state PVC membrane Ag⁺-selective electrodes based on diaza-18-crown-6 compounds. *Microchimica Acta*. 144, 177-181.
- IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, (1994). Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, *Pure and Applied Chemistry*, 66, 2527-2536.
- Javanbakht, M., Fard, S. E., Mohammadi, A., Abdouss, M., Ganjali, M. R., Norouzi, P., and Safaraliev, L., (2008). Molecularly imprinted polymer based potentiometric sensor for the determination of hydroxyzine in tablets and biological fluids. *Analytica Chimica Acta*. 612(1), 65-74.
- Jian-Wen, L., Shou-Lian, W., Na-Na, C., (2017). A Ribavirin Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymers Doped with Graphene Oxide Film. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(7), 1031-1037.
- Karabörk, M. (2007). *İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lijke H., Alfenaar, J. W. C., Kok, W. T., Greijdanus, B., and Uges, D. R. A., (2012). Determination of ribavirin in human serum using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 88, 385-390.
- Scott, L. J., Perry, C. M., (2002). Interferon-alpha-2b plus ribavirin: a review of its use in the management of chronic hepatitis C. *Drugs*, 62(3), 507-556.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Crouch, S. R., (2004). *Fundamentals of analytical chemistry*. US: Brooks/Cole Thomson Learning Inc. Press.
- Xu, L., Xu, Z., (2012). Molecularly imprinted polymer based on multiwalled carbon nanotubes for ribavirin recognition, *Journal of Polymer Research*. 19, 9942.

- Yarman, A. and Scheller, F.W., (2014). The First Electrochemical MIP Sensor for Tamoxifen. *Sensors*. 14(5), 7647–7654.
- Yolcu, M. (2008). *Seçici Kondüktometrik ve Potansiyometrik Mikro-Sensörlerin ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yolcu, Z. (2011). *Vinil Grubu İçeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Zironi, E., Gazzotti, T., Lugoboni, B., Barbarossa, A., Scagliarini, A., and Pagliuca, G., (2011). Development of a rapid LC-MS/MS method for ribavirin determination in rat brain. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54(4), 889-92.

***Scenedesmus sp.*'nin DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) Serbest Radikal Süpürücü Aktivitesi**

Elif Neyran SOYLU^{1*}, Ayşegül ÇEBİ²

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

²Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 15.11.2017

Kabul Tarihi: 08.12.2017

***Sorumlu Yazar:** cebiysegul@hotmail.com

Özet

Giresun ili derelerinden izole edilen ve kültür şartları altında BG11 besi yerinde yetiştirilen *Scenedesmus sp.* türünün DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal süpürücü aktivite tayini için spektrofotometrik DPPH yöntemi kullanılmıştır. 10⁻³ M DPPH etanol çözeltisinden 1 mL alınıp 3 mL ekstrakt çözeltisi ilave edilip vorteks ile çalkalanmıştır. 30 dakika karanlıkta bekletilip 517 nm'de absorbans okunmuştur. Standart antioksidan olarak BHT ve Trolox kullanılmıştır. DPPH radikalini süpürme aktivitesi formül kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Scenedesmus sp.*, DPPH, alg kültür ekstraksiyonu.

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) Free Radical Sweeping Activity of *Scenedesmus sp.*

Abstract

Spectrophotometric DPPH method was used for the determination of DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) free radical scavenging activity of *Scenedesmus sp.* which was isolated from the Giresun mine and cultivated under BG11 culture conditions. 1 mL of 10⁻³ M DPPH ethanol solution was added and 3 mL of extract solution was added and vortexed. The absorbance was read at 517 nm for 30 minutes in the dark. BHT and Trolox were used as standard antioxidants. The DPPH radical scavenging activity reaction was calculated using the formula.

Keywords: *Scenedesmus sp.*, DPPH, algae culture extraction.

1. Giriş

Mikroalgler aquatik ekosistemlerde besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar. Güneş enerjisinin yardımıyla H₂O ve CO₂'yi kullanarak kompleks organik bileşikler sentezleyip bir çok primer ve sekonder metabolitler salgılar ve/veya biriktirirler (Guedes ve ark., 2011; Tandeau-de-Marsac ve Houmard, 1993; Leon ve ark., 2003). Bunun yanında mikroalgler oksidatif strese hem enzimatik hem de enzimatik olmayan mekanizmalar içeren antioksidan savunma sistemlerinin stimülasyonu yoluyla adaptif tepkiler gösterirler (Srivastava ve ark., 2003).

Algler yapısında birçok biyoaktif bileşen bulduklarından doğada bulunan biyolojik aktivitesi en yüksek kaynaklardan biridir. Alglerin protein, aminoasit, vitamin ve çeşitli mineral maddeler yönünden zengin olduğu bu nedenle de kullanım alanının geniş olduğu bilinmektedir (El-Sheekh ve ark., 2006). Algler sahip oldukları bu yüksek değerlikli bileşikler sayesinde gıda ham maddesi veya katkı maddesi olarak, kozmetik ve eczacılık gibi ticari alanlarda kullanılmaktadırlar (Akyıl ve ark., 2016).

Diğer taraftan, algler bünyesindeki doğal antioksidanlar sayesinde zengin bir kaynak olarak da görülmektedir (Ngo ve ark., 2010). Alglerde bulunan karotenoidler güçlü biyolojik antioksidanlardır (Guedes ve ark., 2011). Antioksidan eksikliği kanser, kalp ve damar hastalığı, hipertansiyon, şeker hastalığı ve yaşlanma gibi birçok ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Antioksidanlar araştırmacılar tarafından diyet takviyeleri için de bir kaynak olarak düşünülmektedir. Bu çalışmada kültür şartları altında yetiştirilen *Scenedesmus sp.*'nin DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal süpürücü aktivitesi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kültür Şartları



Şekil 1. *Scenedesmus sp.* türünün kültür şartlarında yetiştirilmesi.

Kültürler hazırlanan BG11 besi yerlerinde petri kabında veya havalandırılan süspansiyonlarda oda sıcaklığında 12 saat karanlık, 12 saat aydınlık döngüde geliştirilmiştir. Aydınlanma için soğuk floresan lambalar (100 µmol foton) kullanılmıştır.

2.2. *Scenedesmus sp*'nin Ekstraksiyonu

Alg kültürünü yetiştirdiği ortamdan alarak 4000 rpm de 5 dk santrifüj yapıldı. Pellet alındı ve 90 dk sonikasyona tabi tutuldu. Sonikasyon işleminden sonra -80 derecede 24 saat dondurup sonrasında çözdürüldü. Tekrar 4000 rpm de 5 dk santrifüj edildi. Süpernatant uzaklaştırıldı. Pellet alınıp aseton, etil alkol, metanol (1:1:1) ile karıştırılarak etüvde uçuruldu. Ekstrakt kazınarak elde edildi. Elde edilen ekstrakt çeşitli konsantrasyonlarda dilüe edilerek ölçüme hazır hale getirildi (Wilthire et al., 2000).

2.3. DPPH (1,1-Difenil 2-Pikril Hidrazil) Serbest Radikal Süpürücü Aktivite Ölçümü

DPPH ölçümü için, 1 ml 10⁻³ M DPPH etanol çözeltisi ve 3 ml ekstrakt vorteks ile karıştırıldı. Karanlıkta 30 dakika bekletildikten sonra, absorbansı 517 nm'de okundu. Standart antioksidanlar olarak BHT ve Troloks kullanıldı. DPPH radikalini süpürme aktivitesi reaksiyonu inhibe etme yüzdesi şeklinde ifade edilmek üzere aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Brand-Williams ve ark., 1995).

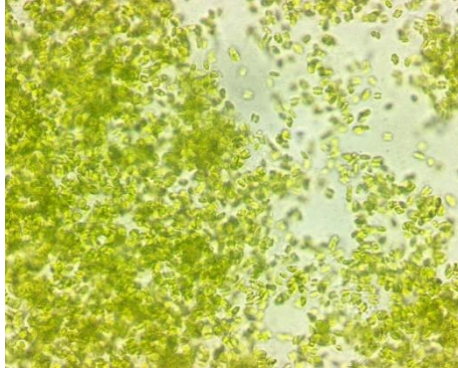
$$\% \text{ İnhibisyon} = \left[\frac{AK - AÖ}{AK} \right] \times 100$$

AÖ; Antioksidan ihtiva eden örneğin absorbansı

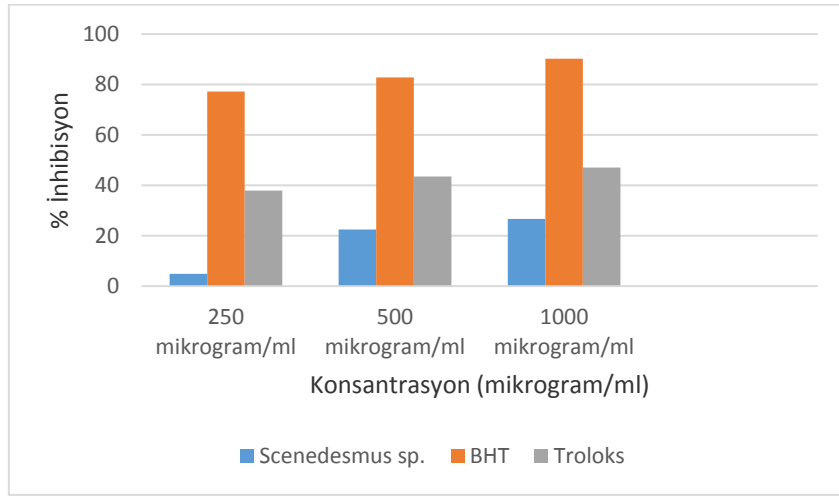
AK: Kontrol (Antioksidan ihtiva etmeyen) absorbansı

3. Bulgular ve Tartışma

Mikroalg türleri, Guedes ve ark. (2011) tarafından yapılan daha önceki çalışmalarda da tercih edilmiştir. Bu araştırmacılar *Sc. obliquus* (M2-1 suşu)'un interselular ekstraktlarının diğer *Scenedesmus* dizinleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, organizmanın sahip olduğu radikal süpürücü aktivitenin yüksek olması DNA'da meydana gelen oksidatif hasara karşı koruyucu etkisi ile doğru orantılıdır.



Şekil 2. Ekstraksiyonu yapılmış olan *Scenedesmus sp.* türünün mikroskopik görüntüsü.



Şekil 3. *Scenedesmus sp.*, BHT ve troloksun % inhibisyon grafiği.

Prokaryotik ve ökaryotik mikroalglerin lipofilik ve hidrofilik yapılarında antioksidan kapasitesinin değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışma vardır (Britton, 1995; Herrero ve ark., 2006; Mendiola ve ark., 2007), fakat çoğunun lipidce zengin ekstraktlarda antioksidan süpürücü tahlilleri gerçekleştirilmemiştir. Mikroalglerden önemli ve en iyi bilinen antioksidanlar karotenoidlerdir ve zaten ticari ölçekte ek besin ve yiyecek olarak kullanılmak üzere bunların yanısıra kozmetikte ve besin takviyeleri olarak üretilmektedir (Pulz ve ark., 1995). Bir ekstraktta bulunan bileşikler arasında sinerjik veya antagonik ilişkiler dikkate alınmalıdır.

DPPH antiradikal/antioksidan kapasiteleri belirlemek için geniş ölçüde kullanılmaktadır. DPPH renk girişiminden muzdarip olabilir örneğin karotenoidler veya antosiyaninler durumunda olduğu gibi antioksidan kapasitenin azalmasına yol açabilir. Bundan başka, bu metodun zaman içerisinde fenolik antioksidanlara karşı daha hassas olabileceği rapor edilmiştir (Halim ve ark., 2012; Shalaby ve ark., 2013). Mueller ve ark. (2011) tarafından hazırlanan bir raporda karotenoidlerin antioksidan kapasitesinin değerlendirilmek için birçok metod karşılaştırılmış ve DPPH süpürücü kapasite göstermemiştir. Bununla beraber, bu metod doymamış yağ asitlerinin antioksidan kapasitesini ölçmek için uygun görünmektedir (Fagali ve Catalá, 2008).

Scenedesmus sp. kültürlerinden yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen 250, 500 ve 1000 mikrogram/ml lik konsantrasyonlardaki alg örneklerinin DPPH aktivitesi için yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla 4,91; 22,45 ve 26,66 olarak hesaplanmıştır. Standart antioksidan olarak bilinen BHT ise aynı konsantrasyonlarda sırasıyla 77,19; 82,80 ve 90,17 yüzde inhibisyon göstermiştir. Diğer bir standart antioksidan olan troloks ise yine aynı konsantrasyonlarda sırasıyla 37,89; 43,50 ve 47,01 olarak yüzde inhibisyon göstermiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Scenedesmus sp. kültürlerinden elde edilen ekstraktın serbest radikal süpürücü aktivitesi standart antioksidanlara göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni olarak alg kültürlerindeki yaşam siklusuna göre *Scenedesmus sp.*'nin en aktif olduğunu döneme denk gelememiş olması düşünülebilir. *Scenedesmus sp.*'nin radikal süpürücü etki gösterecek olan biyoaktif moleküllerini sentezlediği ve en verimli olduğu dönem tespit edilerek daha ileri çalışmalar yapılması gerekmektedir. Ayrıca farklı çözücüler kullanılarak ve daha ileri ekstraksiyon teknikleri denenerek daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Kaynaklar

- Akyıl, S., İlter, I., Koç, M. ve Kaymak-Ertekin, F., (2016). Alglerden elde edilen yüksek değerlikli biyoaktif/Biyolojik Uygulama Alanları. *Akademik Gıda*, 14 (4), 418-423.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. and Berset, C., (1994). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 28, 25-30.
- Britton, G. (1995). Structure and properties of carotenoids in relation of function. *FASEB J.*, 9,1551–1558.
- El-Sheekh, M. M., Osman, M. E. H., Dyab, M. A. and Amer, M. S., (2006). Production and characterization of antimicrobial active substance from the Cyanobacterium *Nostoc muscorum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 21(1), 42–50.
- Fagali, N., and Catalá, A., (2008). Antioxidant activity of conjugated linoleic acid isomers, linoleic acid and its methyl ester determined by photoemission and DPPH radical dot techniques. *Biophys. Chem.*, 137, 56–62.
- Guedes, A., Amaro, H. M., and Malcata, F. X., (2011). Microalgae as sources of high added-value compounds a brief review of recent work. *Biotechnology Progress*, 27(3), 597-613.
- Halim, R., Danquah, M. K., and Webley, P. A., (2012). Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. *Biotechnol. Adv.*, 30, 709–732.
- Herrero, M., Cifuentes, A., and Ibañez, E., (2006). Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food by-products, algae and microalgae, A review. *Food Chem.*, 98, 136–148.
- Tandau-de-Marsac, N., and Houmard, J., (1993). Adaptation of cyanobacteria to environmental stimuli: New steps towards molecular mechanisms. *FEMS Microbiol. Rev.*, 104, 119–190.
- León, R., Martín, M., Vígara, J., Vilchez, C., and Vega, J., (2003). Microalgae-mediated photoproduction of β -carotene in aqueous organic two-phase systems. *Biomol. Eng.*, 20, 177–182.
- Mendiola, J. A., Jaime, L., Santoyo, S., Reglero, G., Cifuentes, A., Ibañez, E., and Señoráns, F. J., (2007). Screening of functional compounds in supercritical fluid extracts from *Spirulina platensis*. *Food Chem.*, 102,1357–1367.

- Mueller, L., and Boehm, V., (2011). Antioxidant Activity of β -Carotene Compounds in Different in vitro Assays. *Molecules*, 16, 1055–1069.
- Ngo, D. H., Wijesekara, I., Vo, T. S., Van, Q., Ta, S., and Kim, K., (2010). Marine food-derived functional ingredients as potential antioxidants in the food industry: An overview. *Food Research International*, 44, 523-529.
- Shalaby, E. A., and Shanab, S. M. M., (2013). Comparison of DPPH and ABTS assays for determining antioxidant potential of water and methanol extracts of *Spirulina platensis*. *Indian J. Geo-Mar. Sci.*, 42, 556–564.
- Srivastava, A., Bhargava, P., and Rai, L., (2005). Salinity and copper-induced oxidative damage and changes in the antioxidative defense systems of *Anabaena doliolum*. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 1291–1298.
- Pulz, O., Gerbsch, N., and Bacholz, R., (1995). Light energy supply in plate-type and light diffusing optical fiber bioreactors. *J. Appl. Phycol.*, 7, 145–149.
- Wiltshire, K. H., Boersma, M., Möller, A., and Buhtz, H., (2000). Extraction of pigments and fatty acids from the green alga *Scenedesmus obliquus* (Chlorophyceae). *Aquatic Ecology*, 34, 119–126.

Giresun Yöresine Ait Sakarca (*Ornithogalum Umbellatum L.*) Bitkisinde Toplam Fenolik Madde, Toplam Flavonoid Madde ve İyon Kromatografik Anyon-Katyon İçeriklerinin Tayinleri

Elif APAYDIN^{1*}, Murat YOLCU²

¹Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab. Uygulama ve Araştırma Merkezi, Giresun, Türkiye

²Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye

Geliş Tarihi: 14.10.2017

Kabul Tarihi: 30.11.2017

*Sorumlu Yazar: eliferenapaydin@gmail.com

Özet

Bu çalışmada Giresun yöresinde bolca yetişen sakarca (*Ornithogalum umbellatum L.*) bitkisinin taze ve diyet olarak kullanılan halinin toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve anyon-katyon içeriklerinin tayini amaçlanmıştır. Taze ve ısıtılmış bitki numuneleri doğrayıcı ile küçültülmüş ve metanol ile soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Bitki ekstraktlarında toplam fenolik madde tayini Folin Ciocalteu yöntemiyle ve toplam flavonoid madde tayini ise alüminyum nitrat yöntemi ile yapılmıştır. Ayrıca sakarca bitkisinin bazı anyon-katyon içeriği Dionex ICS-5000 iyon kromatografi sistemi ile eşzamanlı olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Ornithogalum umbellatum L.*, sakarca, fenolik madde, flavonoid madde, iyon kromatografi

Total Phenolic and Total Flavonoid Compounds and Ion Chromatographic Anions and Cations Determinations of Giresun Region's Sakarca Plant (*Ornithogalum Umbellatum L.*)

Abstract

In this work; total phenolic compounds and total flavonoid compounds have been identified of the fresh and diet of Sakarca (*Ornithogalum umbellatum L.*) plant which has been abundantly grown in Giresun. Fresh and cooked plant samples were shredded and extracted with soxhlet in methanol. Total phenolic contents of the were determined by Folin Ciocalteu method and total flavonoid contents of the studied samples were determined by aluminum nitrate method. In addition, some anion-cation content of samples were simultaneously determined by the studied samples Dionex ICS-5000 ion chromatography system.

Keywords: *Ornithogalum umbellatum L.*, sakarca, phenolic compound, flavonoid compound, ion chromatography

1. Giriş

Antioksidanlar, serbest radikallerin oluşumunu önleyen bileşenler olarak ifade edilir. (Düzgüner, 2005). Antioksidanlar, organizma veya besinlerde düşük derişimlerde bulunduğunda oksidasyonu büyük oranda geciktirir veya engeller (Ghosh ve Myers, 1998). Yine antioksidan; karbonhidrat, protein, lipid ve nükleik asitler gibi yükseltgenebilir bir substrat ile karşılaştığında, substratın oksidasyonunu kayda değer ölçüde geciktiren ya da önleyen maddedir (Yin ve ark., 1995)

Antioksidan maddelere örnek olarak; Alfa tokoferol (E vitamini), beta-karoten (A vitamini), askorbik asit (C vitamini), fenolik maddeler ve flavonoidler verilebilir (Shadidi, 1997). Fenolik maddeler ve flavonoidler insan besinlerinde bulunan ve bitkilerde de çok olan fenolik yapıda bileşiklerdir. Gıdalarda bulunan gallik asit, kuersetin, mirisetin ve kemferol gibi flavonoidler ve fenolik bileşiklerin antimikrobiyal, antiviral ve antioksidan gibi geniş bir biyolojik spektrumu vardır (Huang ve ark., 2005). Flavonoidler C₆-C₃-C₆ yapısındaki 15 karbonlu bileşiklerdir. Flavonoidler aromatik halkalara bağlı antioksidan aktivitelerini oluşturan birçok fenolik hidroksil grupları içerirler (Rice-Evans ve ark., 1997).

Sakarca bitkisi (Şekil 1.) Türkiye’de çökülce ve çiğdem gibi isimlerle de bilinen, Orta ve Doğu bölgeleri olmak üzere tüm Karadeniz’de ve genellikle findık bahçelerinin kenarlarında doğal olarak yetişen, 20-30 cm boyunda çok yıllık, otsu bir bitkidir (Anonim, 2013). Literatürde sakarca bitkisi ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur; toplam fenolik ve flavonoid madde tayinleri farklı metotlarla yapılmış olup, antioksidan özellik gösterdiği yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Özen, 2010). Bu biyokimyasal özelliklere ilaveten; sakarca bitkisinin yaygın anyon-kasyon içeriği araştırılmak istenmiştir. Yaygın anyon ve kasyonların eş zamanlı tayinleri için iyon kromatografi sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Haddad ve Jackson, 1990).



Şekil 1. Sakarca bitkisi (alankentv.blogspot.com).

Bu çalışmada, Giresun yöresine ait sakarca bitkisinin toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde tayinlerinin literatürde yer alan metotlardan farklı metotlarla yapılması ve buna ilaveten bazı anyon-kasyon içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metanol, gallik asit, kuersetin, Folin-Ciocaltaeu reaktifi, sodyum karbonat, alüminyum nitrat Sigma Aldrich firmasından; metansülfonik asit, sodyum karbonat (0,5 M), altı katyon-II standardı ve yedi anyon standardı Dionex-Thermo Scientific firmasından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Dionex ICS-5000 iyon kromatografi sistemi, soxhlet ekstraksiyon düzeneği, Thermo Scientific UV-Vis Spektrofotometre, Sartorius ultra saf su sistemi.

2.3. Bitkisel Materyal ve Ekstraksiyon Aşaması

Sakarca bitkisi Giresun merkezden toplanmıştır. Taze ve 15 dakika ısıtılmış halde iki farklı metanol ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Soxhlet düzeneğinde metanol ile 8 saat boyunca ekstrakt toplanmıştır. İşlem sonrasında analizler gerçekleştirilmiştir.

2.4. Folin Yöntemiyle Toplam Fenolik Madde Tayini

Toplam fenol miktarı Folin-Ciocaltaeu yöntemine göre yapılmıştır (Gamez ve ark., 1999). Bu yöntemde göre 0,5 mL örnek, 2,5 mL Folin-Ciocaltaeu reaktifi (%10'luk, h/h, suda) ve 7,5 mL sodyum karbonat çözeltisi (%20'lik, a/h, suda) deney tüpüne karıştırılarak 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Aynı işlem bir fenolik madde türü olan gallik asitin farklı derişimlerdeki standart çözeltilerine de uygulanmış ve elde edilen verilerden standart grafiği oluşturulmuştur. Sonrasında numune ve standart çözeltilerin absorbanları 750 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde ölçülmüştür. Toplam fenolik madde içeriği mg gallik asit eşdeğeri/gram ekstrakt olarak ifade edilmiştir.

2.5. Toplam Flavonoid Madde Tayini

Bitki ekstraktının toplam flavonoid madde miktarı, kuersetine eşdeğer olarak modifiye edilmiş alüminyum nitrat yöntemi ile belirlenmiştir (Moreno ve ark., 2000). Toplam flavonoid madde tayini için 10 mg/mL derişimindeki bitki ekstraktından 0,5 mL alınarak üzerlerine 0,1 mL sodyum asetat eklenmiş ve 1 dakika sonra da 0,1 mL %10'luk (w/v) Al(NO₃)₃ ilave edilerek çalkalanmıştır ve %96'luk (v/v) etanol ile hacimleri 5 mL'ye tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında 40 dakika bekletilen karışımların absorbands değerleri 450 nm dalga boyunda ölçülmüş ve toplam flavonoid madde içeriği mg kuersetin eşdeğeri (QE)/gram ekstrakt olarak ifade edilmiştir.

2.6. İyon Kromatografi Sistemi ile Bazı Anyon-Katyon Tayini

Bitki ekstraktlarında Dionex ICS-5000 sistemi ile eş zamanlı anyon-katyon analizleri yapılmıştır. Anyon (florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat) analizleri Dionex Ion Pac AS 9 HC (4x250 mm with guard column) ayırım kolonunda 10 mM sodyum karbonat yürütücü fazı (akış hızı: 1 mL/dak) ile gerçekleştirildi. Katyon (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum) analizleri Dionex Ion Pac CS 12 A (3x150 mm with guard column) ayırım kolonunda 20 mM metasülfonik asit yürütücü fazı (akış hızı: 0,5 mL/dak) ile gerçekleştirildi. Katyon baskılayıcı kolon olarak Dionex CERS 500 (2 mm) ve anyon baskılayıcı kolon olarak Dionex AERS 500 (4 mm) kullanıldı. Numuneler oto örnekleyici ile 20 µL hacimlerde kolona verildi. Sistemde Thermo Scientific iletkenlik dedektörü kullanıldı ve Chromeleon yazılım sistemi ile hesaplamalar yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Toplam Fenolik Madde ve Toplam Flavonoid Madde Tayinleri

Folin yöntemiyle belirlenen toplam fenolik madde içerikleri gallik asit eşdeğeri olarak ve alüminyum nitrat yöntemi ile belirlenen toplam flavonoid madde içerikleri kuersetin eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1.' de verilmiştir.

Tablo 1. Sakarca bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri.

Numune tipi	Toplam fenolik madde miktarı* (mg / g kuru bitki)	Toplam flavonoid madde miktarı** (mg / g kuru bitki)
Taze Bitki	5,821 ± 0,008	3,258 ± 0,028
Piştirilen Bitki	5,056 ± 0,004	2,546 ± 0,052

* mg gallik asit eş değeri / gram kuru bitki olarak n=3 için ortalama ve standart sapması ile verilmiştir.

** mg kuersetin eşdeğeri / gram kuru bitki olarak n=3 için ortalama ve standart sapması ile verilmiştir.

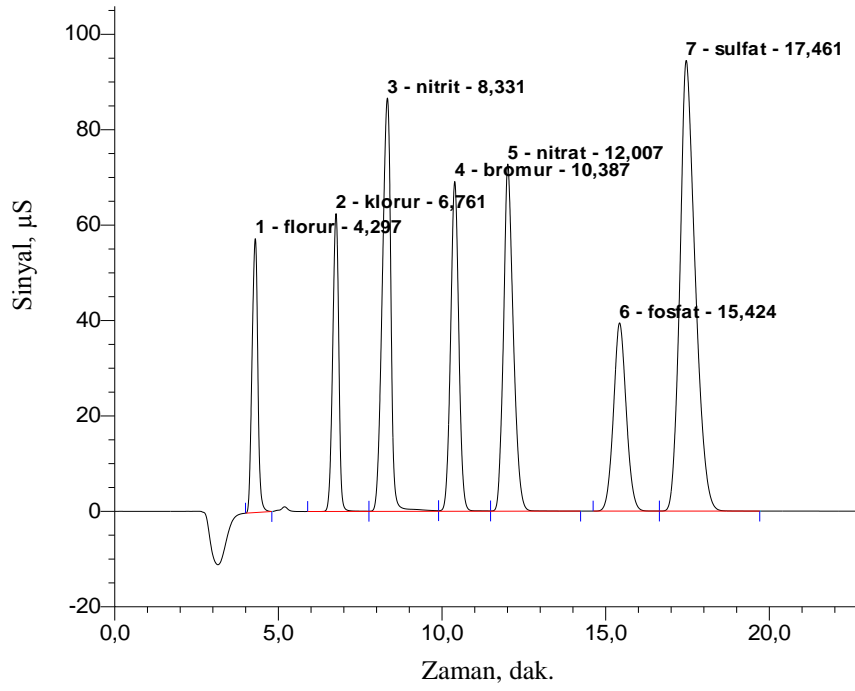
Elde edilen bulgulardan; Giresun yöresinde yaygın olarak yetişen sakarca bitkisinin uygulanan metotlar ile toplam fenolik madde ve toplam flavonoid maddece zenginliği bir kez daha belirlenmiştir. Giresun'da bolca yetişen ve literatürde yer alan bazı diğer bitkilerden olan merevcenin (*Smilax excelsa L.*) benzer metotlarla (Chang ve ark., 2002) analiz sonuçları şöyledir; toplam fenolik madde miktarı etanol ekstraktı için $30,1 \pm 1,55$ mg/g ve toplam flavonoid madde miktarı $28,7 \pm 2,41$ mg/g değerlerindedir (Özsoy ve ark., 2008). Bu bulgular; aynı yörede yetişen iki farklı tür bitkinin, benzer metotla yapılan toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde tayinlerinin farklılığını sergilemektedir. Sakarca bitkisinin merevcen bitkisinden daha az toplam fenolik ve toplam flavonoid madde içerdiği söylenebilir.

3.2. Eş zamanlı İyon Kromatografik Anyon ve Katyon Analizleri

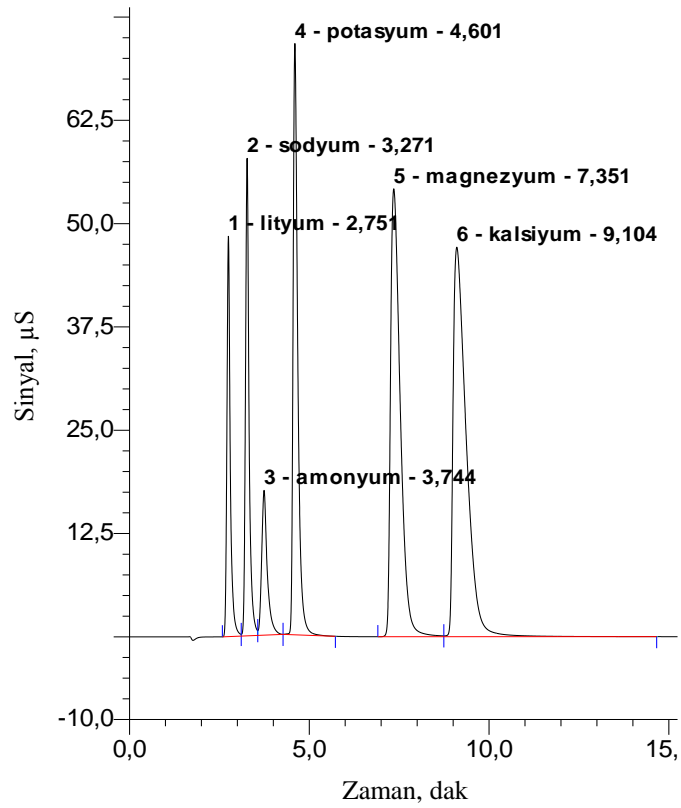
Eş zamanlı iyon kromatografik anyon-katyon analizleri için optimum kromatografik şartlar (akış hızı, elüent derişimi, enjeksiyon hacmi vb.) belirlendi. Sonrasında numune analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen alıkonma zamanları (Tablo 2.), numune kromatogramları (Şekil 2. ve Şekil 3.), kalibrasyon grafikleri (Şekil 4. ve Şekil 5.) ve numuneler için hesaplanan sonuçlar (Tablo3. ve Tablo 4.) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Tablo 2. Anyon ve katyonların alıkonma zamanları (t_R)

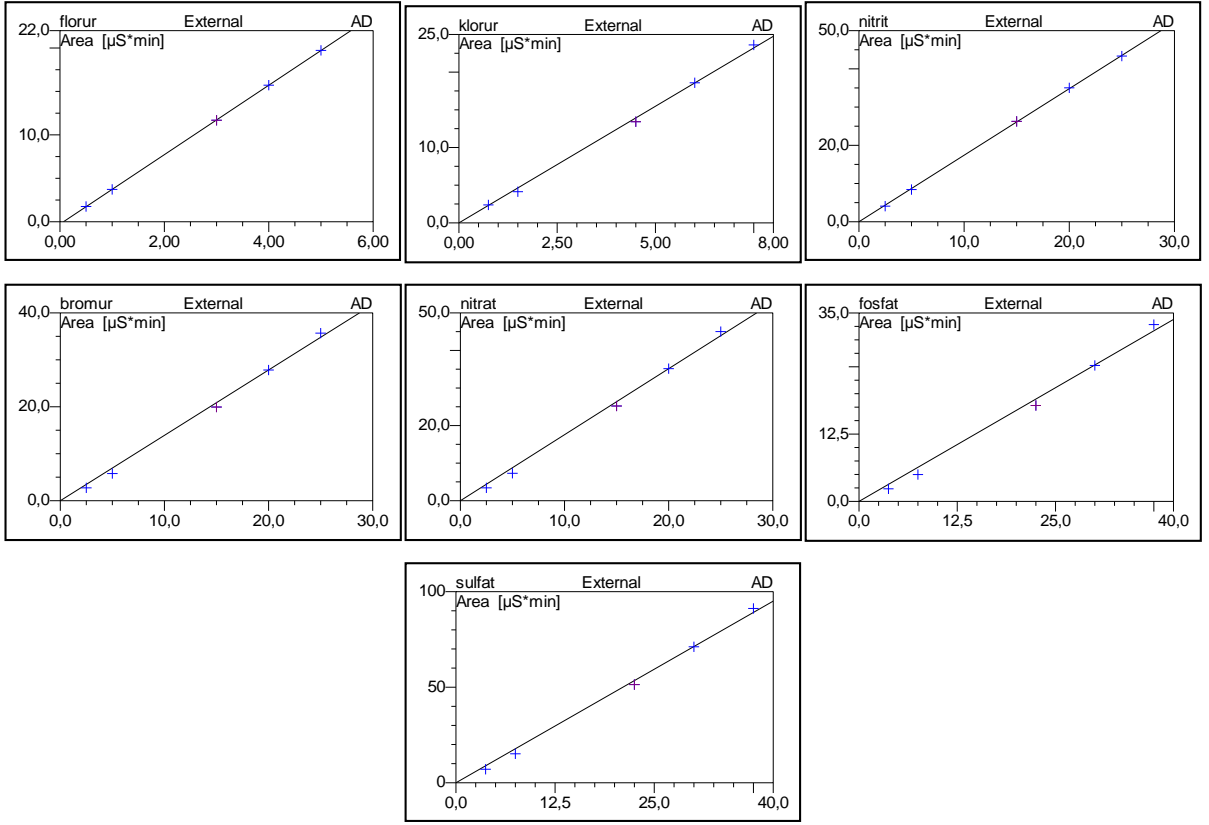
Anyon	t_R (dak)	Katyon	t_R (dak)
Florür	4,30	Lityum	2,75
Klorür	6,76	Sodyum	3,27
Nitrit	8,33	Amonyum	3,74
Bromür	10,39	Potasyum	4,60
Nitrat	12,01	Magnezyum	7,35
Fosfat	15,42	Kalsiyum	9,10
Sülfat	17,46		



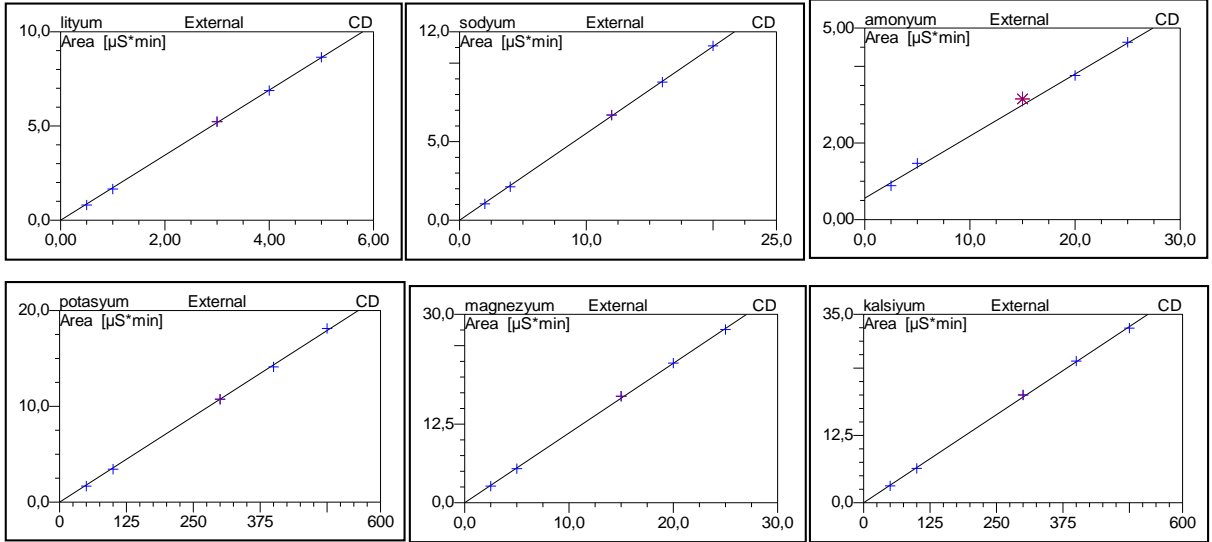
Şekil 2. 3 ppm anyon standardı için elde edilen IC kromatogramı.



Şekil 3. 3 ppm katyon standardı için elde edilen IC kromatogramı.



Şekil 4. IC sisteminde anyonlar için elde edilen kalibrasyon grafikleri



Şekil 5. IC sisteminde kationlar için elde edilen kalibrasyon grafikleri

Tablo 3. Bitki ekstraktları için bulunan anyon miktarları* (ppm)

Anyon	Taze bitki	Isıl işlem görmüş bitki
Florür	4,18±0,12	0,72±0,14
Klorür	43,30±0,13	32,30±0,17
Nitrit	-	-
Bromür	-	-
Nitrat	43,21±1,31	57,73±0,49
Fosfat	45,30±0,23	113,42±0,32
Sülfat	<LOD**	<LOD**

*n=3 için ortalama ve standart sapması ile verilmiştir.

** Tayin Limiti

Tablo 4. Bitki ekstraktları için bulunan katyon miktarları* (ppm)

Katyon	Taze bitki	Isıl işlem görmüş bitki
Lityum	-	-
Sodyum	414,57±0,19	401,59±0,35
Amonyum	1003,98±9,54	1041,12±10,14
Potasyum	1509,55±10,54	3250,83±15,59
Magnezyum	19,12±1,53	19,41±0,08
Kalsiyum	22,55±0,15	23,22±0,16

*n=3 için ortalama ve standart sapması ile verilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma; sakarca bitkisinin fenolik ve flavonoid özelliklerinin yanı sıra bazı yaygın anyon ve katyon içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Elde edilen toplam fenolik ve toplam flavonoid madde miktarları sonuçlarına göre sakarca bitkisinin antioksidan özellikte bir bitki olduğu bir kez daha desteklenmiştir. Isıl işlem görmüş bitki ekstraktının toplam fenolik ve toplam flavonoid madde miktarında çok az da olsa azalma görülmüştür. Isıl işlemin bitkinin antioksidan özelliğini azaltıcı etkisi olduğu sonucuna varılabilir. Elde edilen iyon kromatografik sonuçlardan bitkinin içerdiği katyonik türlerin anyonik türlere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bitkinin değişen miktarlarda florür, klorür, nitrat ve fosfat anyonları ile sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum katyonlarını içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca bitkiye uygulanan ısıl işlemin, bitkinin iyon içeriklerine arttırıcı yönde etki ettiği belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Anonim (2013). <http://otekiyuz.com/ornithogalum-umbellatum-namidiger-sakarca/> (Erişim tarihi: 10.08.2017)
- Düzgüner, V., (2005). *DeneySEL olarak diyabet oluşturulan tavşanlarda çinkonun lipid peroksidasyonu ve antioksidan sistem üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Chang, L.W., Yen, W.J., Huang, S.C. and Duh, P.D. (2002). Antioxidant activity of sesame coat. *Food Chemistry*, 78, 347–354
- Gamez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J.A., Medina-Juarez, L.A., Ortega-Garcia, J., Cazarez-Casanova, R., and Angulo-Guerrero, O. (1999). Antioxidant activity in soybean oil of extracts from thompson grape bagasse. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1445.
- Ghosh, J., and Myers, C.E. (1998). Inhibition of arachidonate 5-lipoxygenase triggers massive apoptosis in human prostate cancer cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(22), 13182-7.
- Haddad P.R., and Jackson P.E. (1990). *Ion chromatography: Principles and Applications*. Elsevier Science Publishers B.V., 775.
- Huang, D., Ou, B. and Prior, R. L. (2005). The Chemistry Behind Antioxidant Capacity Assays, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
- Moreno, M.I.N., Isla M.I., Sampietro, A.R., and Vattuone, M.A. (2000). Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *Journal of Ethnopharmacol*, 71, 109–114.
- Özen, T. (2010). Antioxidant activity of wild edible plants in the Black Sea Region of Turkey. *International Journal of Fats and Oils*, 61(1), 86-94.
- Özsoy, N., Can, A., Yanardağ, R. and Akey, N. (2008). Antioxidant activity of Smilax excelsa L. leaf extracts. *Food Chemistry*, 110, 571-583.
- Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., and Paganga, G.(1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, 152-159.
- Shahidi F. (1997). *Natural Antioxidant: Chemistry, Health Effects and Applications*, AOCS Press, Champaign, 25:124-4.
- Yin, G.Y., Yin, Y.F., and He, X.F. (1995). Effect of zhuchun pill on immunity and endocrine function of elderly with kidney-yang deficiency. *Zhongguo Zhong Xi Yi Jie He Za Zhi*, 15(10), 601-3.