



Yıl/Year: 2017

Cilt/Volume: 6

Sayı/Issue: 2

TÜRK DOĞA VE FEN DERGİSİ

Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
tarafından yayımlanmaktadır

Published by Institute of Science of Bingöl
University

TURKISH JOURNAL OF NATURE AND SCIENCE

ISSN: 2149-6366

<http://bingol.dergipark.gov.tr/tdfd>



TÜRK DOĞA VE FEN

DERGİSİ

Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından yayımlanmaktadır

Published by Institute of Science of Bingol University

Turkish Journal of Nature and Science



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://bingol.dergipark.gov.tr/tdfd>



YAYIN KURULU/EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Abdurrahman GÜL	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Alaaddin YÜKSEL	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Erkan BOYDAK	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Fehim FINDIK	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Hamit Özkan GÜLSOY	Marmara Üniversitesi
Prof. Dr. İbrahim TÜRKOĞLU	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. İskender DEMİRKOL	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Latif KELEBEKLİ	Ordu Üniversitesi
Prof. Dr. Lütfi BEHÇET	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ÇİFTÇİ	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Nezir YILDIRIM	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Ramazan MERAL	Bingöl Üniversitesi
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ	Bingöl Üniversitesi
Doç. Dr. Ali Rıza DEMİRKIRAN	Bingöl Üniversitesi
Doç. Dr. Asım KAYGUSUZ	İnönü Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan KILIÇ	Bingöl Üniversitesi
Doç. Dr. Hüseyin VAPUR	Çukurova Üniversitesi
Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN	Sakarya Üniversitesi
Doç. Dr. Murat SOYLU	Bingöl Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa KOYUN	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Ahmet BENLİ	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Aydın Şükrü BENGÜ	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Atilla ÇAKIR	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Bayram YURT	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Dursun ÖZTÜRK	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Halil ŞİMŞEK	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Kazım HANBAY	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZGÜN	Bingöl Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Tahir AKGÜL	Sakarya Üniversitesi



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://bingol.dergipark.gov.tr/tdfd>



İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Microstructural and mechanical properties of Cr-C reinforced Cu matrix composites produced through powder metallurgy method Özgür ÖZGÜN, Ali ERÇETİN	1
Elektrokimyasal yöntemle Visinal trans-1,2-Dibromür bileşiklerinden Alken sentezi Latif KELEBEKLİ, Yunus KARA	7
The apoptotic effects of SCFAs from Lactobacillus reuteri on (HT-29) human colon cancer cells Ekrem DARENDELIOĞLU, Mehmet CİFTCI, Gıyasettin BAYDAS	11
Toryum ve uranyumun nötron yakalama ve eksitasyon fonksiyonlarının hesaplanması ve deneysel veriler ile kıyası İskender DEMİRKOL	20
Na₂O, silika modülü, su/bağlayıcı oranı ve yaşlanmanın cüruf tabanlı geopolimerlerin basınç mukavemetinde olan etkileri Mehrzaad Mohabbi YADOLLAHI, Sadık VAROLGÜNEŞ, Fethi İŞSEVER	26
İğdir’da üretilen sütlerin bazı kimyasal özellikleri ve aflatoksin M1 miktarının belirlenmesi Bayram YURT, Burak ULUÇAY	32
Nesne tespit ve takip metotları: Kapsamlı bir derleme Kazım HANBAY, Hüseyin ÜZEN	40
Bazı ağır metallerin (Cu ve Zn) tarla şartlarında ekmeçlik buğday verimine ve toksikliğine etkilerinin belirlenmesi İlknur YURDAKUL, Kadriye KALINBACAK, Dilek TERZİ, Remzi Murat PEKER	50
Kerevit (Astacus leptodactylus Esch. 1823) fileto larındaki vitamin E, C ve lipid peroksidasyon seviyesi üzerine farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin etkisi Özden BARIM-ÖZ, Sibel KÖPRÜCÜ, Hülya ŞAHİN	57
Sıvı fazda Timin molekülünün yapısının belirlenmesi ve radikallerinin ESR parametrelerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanması Levent ATEŞ, Ayhan ÖZMEN, Ömer DERELİ	62
2015 yılında Mersin bölgesinden elde edilen zeytinyağlarında yağ asidi profilinin tespit edilmesi Aydın Şükrü BENGÜ, Aykut ÇAĞIRTEKİN, Derya ÖZDEMİR, İsa ÇİÇEK	68
Bazı makarnalık buğday genotiplerinde fizyolojik ve morfolojik parametrelerin sıcaklık stresi ile ilişkisi Sertaç TEKDAL, Mehmet YILDIRIM	72
Bazı patates (Solanum Tuberosum L.) çeşitlerinin verim ve verime etkili parametrelerin belirlenmesi üzerine bir araştırma Erkan BOYDAK, Büşra KAYANTAŞ	79
Konvansiyonel ve otomatik meteoroloji istasyon verilerinden hesaplanan referans evapotranspirasyon değerlerinin kıyaslanması Sebahattin KAYA	83
Elazığ İli merkeze bağlı Hal Köyü merasında yer alan korunan ve otlatılan alanların verim, otlatma kapasitesi ve mera kalite derecesi açısından değerlendirilmesi Halil KARAN, Mehmet BAŞBAĞ	88
Balık geçitleri ve hidroelektrik santrallerinin balık göçlerine etkisi Ramazan BOZKURT, Aslan Yusuf YÜKSEL	94
A review on the presence of Staphylococcus aureus in cheese Alper BARAN, Ahmet ERDOĞAN, Tamer TURGUT, Mehmet Cemal ADIGÜZEL	100



Microstructural and mechanical properties of Cr-C reinforced Cu matrix composites produced through powder metallurgy method

Özgür Özgün*¹, Ali Erçetin¹

Abstract

In this study, Cu matrix composite materials were produced by powder metallurgy technique (PM) by adding Cr and C at different ratios to pure Cu powder. Powder mixtures obtained by adding Cr and C at various ratios into the Cu powder were shaped by applying a pressure of 300 MPa. The specimens were sintered at different temperatures in order to determine the optimum sintering temperature. The success of the sintering process was evaluated by density measurements. The microstructure and mechanical properties of the produced composite specimens are characterized. Microstructural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) analyses. The effects of Cr and C addition on mechanical properties at different ratios were evaluated by hardness measurements and tensile tests. Density measurements have shown that the relative density values that can be achieved with increased Cr and C ratios are increased. XRD analysis showed that Cr formed carbide and nitride compounds in the microstructure during sintering. The hardness values obtained with these Cr and C ratios increased with the increase of these compounds.

Keywords: Cu, Cr-C, composite, microstructure, hardness, tensile strength

Toz metalurjisi metoduyla üretilen Cr-C takviyeli Cu matrisli kompozitlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri

Özet

Bu çalışmada saf Cu tozu içerisine farklı oranlarda Cr ve C ilavesi yapılarak toz metalurjisi tekniği (T/M) ile Cu matrisli kompozit malzemeler üretilmiştir. Cu tozu içerisine farklı oranlarda Cr ve C ilave edilerek elde edilen toz karışımları 300 MPa basınç uygulanarak şekillendirilmiştir. Optimum sinterleme sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla şekillendirilen numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinin başarısı yoğunluk ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Üretilen kompozit numunelerin mikroyapı ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. Mikroyapısal karakterizasyon X-ışınları analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda Cr ve C ilavesinin mekanik özelliklere etkisi sertlik ölçümleri ve çekme testleri ile değerlendirilmiştir. Yoğunluk ölçümleri artan Cr ve C oranıyla birlikte ulaşılabilen bağıl yoğunluk değerlerinin arttığını göstermiştir. XRD analizi, Cr'un sinterleme işlemi esnasında mikroyapıda karbür ve nitrür bileşiklerini oluşturduğunu göstermiştir. Oluşan bu bileşiklere bağlı olarak artan Cr ve C oranıyla birlikte elde edilen sertlik değerleri de artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cu, Cr-C, kompozit, mikroyapı, sertlik, çekme dayanımı

1. Introduction

Due to excellent thermal and electrical conductivity [1], copper is one of the most common used metallic materials in the industrial applications [2]. Good corrosion resistance and oxidation resistance [3] with good ductility and toughness [4] are other outstanding features that copper has. Despite these superior properties, the most important deficiency limiting the usage of copper and its alloys is the low strength and inadequate wear resistance [5]. Copper is most preferred for applications requiring high thermal and electrical conductivity [6]. However, some applications require adequate hardness and wear resistance as well as good

thermal and electrical conductivity [2]. Therefore, intensive researches have been done to improve the mechanical properties of copper. Alloying is one of the main ways to improve the mechanical properties of copper [7]. Another way to follow is to produce copper matrix composites with reinforcing elements such as oxides, borides, carbides and nitrides [8-10]. Through the use of reinforcing elements, mechanical properties such as hardness, strength, wear resistance and creep resistance can be improved considerably [11].

PM is a method of producing metallic parts in a homogeneous and fine-grained microstructure [12]. PM is the most cost-effective of all other production techniques possible in the production of any part [13]. Due to the use of

¹ Bingöl University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Mechanical Engineering, 12000 Bingöl, Turkey

*Corresponding author E-mail: oozgun@bingol.edu.tr

strategic elements [12,14], one of the most important advantages of PM is to increase the flexibility of the alloy system [14,15]. This makes it possible to produce parts from alloy systems with chemical compositions that cannot be combined with other production methods [16,17].

In this study, Cu matrix composites were produced by PM method by adding Cr and C into Cu powder at different ratios. The prepared powder mixtures were shaped under 300 MPa pressure and sintered at different temperatures. The sintered parts are characterized by density measurements, microstructure research and mechanical tests. Microstructural characterization is based on XRD, SEM and SEM/EDS. The change in mechanical properties was determined by hardness measurements.

2. Material and Method

In the studies, 99% pure Cu powder produced by Sigma-Aldrich was used. SEM image of the Cu powder with a particle size in the range of 14-25 μm and close to the particle-shaped spherical is given in Figure 1a. Cr powder added for composite production was obtained from Atlantic Equipment Engineers. This powder given in the SEM image is 99.8% pure and the particle size is 1-5 μm . The particle size of the graphite powder used is below 20 μm .

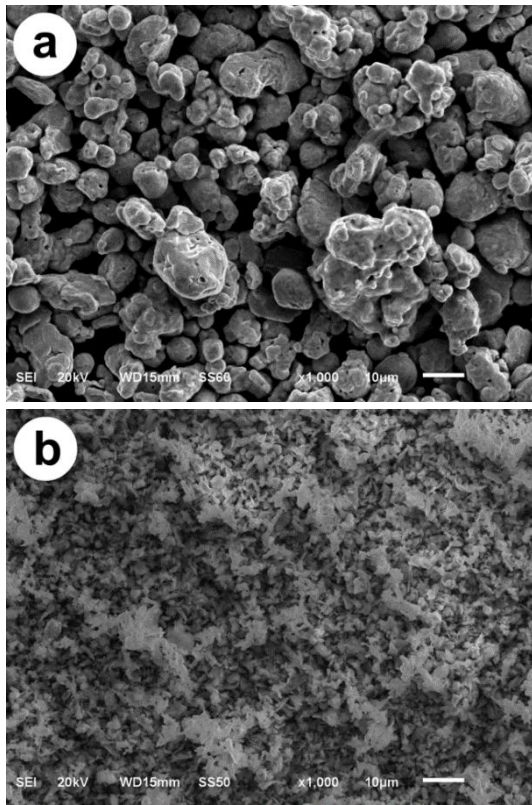


Figure 1. SEM images of a) Cu powder, b) Cr powder used in study

Table 1 presents chemical compositions of powder mixtures prepared for composite production. The powders were physically mixed after being weighed on a 0.0001 precision scale to provide the ratios indicated in Table 1. Cylindrical samples with a diameter of 13 mm were pressed by applying pressure of 300 MPa from the obtained mixtures. The pressed samples were sintered in high-purity nitrogen atmosphere at different temperatures between range of 1060-1100 $^{\circ}\text{C}$ (with 10 $^{\circ}\text{C}$ difference). Heating and cooling rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ were used for sintering and samples were kept at sintering temperature for 150 min.

Table 1. Chemical composition of the prepared powder mixtures

Sample Name	wt%		
	Cu	Cr	C
CuCr10C1	89	10	1
CuCr20C2	78	20	2
CuCr30C3	67	30	3
CuCr40C4	56	40	4

The densities of the produced samples were determined according to the Archimedes principle. XRD analyses were performed at a scan rate of 0.002/0.4 degrees/sec using a Cu X-ray tube ($\lambda=1.5405$) on a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer. For microstructure studies, the samples were passed through the metallographic preparation stages and then were etched in 50% pure water + 50% HNO_3 solution. SEM and SEM/EDS studies were performed with JEOL JSM 6510 scanning electron microscope and IXRF 550 brand EDS system connected to this device. Hardness measurements were made with Vickers method and 25 g load on Wilson Hardness brand hardness meter. The samples to be used in the tensile tests are shaped with the mold prepared according to the ASTM E8 standard. Tensile tests were carried out using a Shimadzu AG-IC 50 kN model device at a constant speed of 0.5 mm/min using 3 samples per composition.

3. Results and Discussion

Figure 2.a shows the variation of the relative density of the composite materials produced due to the sintering temperature. When Cu-Cr phase diagram [18] is examined, it appears that there is an eutectic reaction at 1070 $^{\circ}\text{C}$. Accordingly, it can be seen that the sintering process performed at 1070 $^{\circ}\text{C}$ provides the highest concentration of sintering performed at different temperatures for all compositions. In Figure 2.b, the relative density values of composites sintered at 1070 $^{\circ}\text{C}$ are given. It is seen from Fig. 2 that obtained relative density value is also increased with the increase in the amount of Cr amount. The highest relative density value was reached with a composition containing 40% Cr by weight, which was 95.51% on average.

Figure 3 shows XRD diffraction patterns of composites sintered at 1070 $^{\circ}\text{C}$. When the figure is examined, the intensity of the peaks of Cu decreases with increasing Cr ratio. It is seen that the diffraction patterns of all the samples contain peaks belonging to the compounds formed by Cr. One of these compounds is the carbide compound of type M_{23}C_6 , which is the result of coupling of Cr with added carbon during sintering. In this study, it was aimed to increase the hardness and hence the strength by forming carbide compounds in microstructure by adding C together with Cr into Cu and it has done. In addition to the carbide phase from XRD patterns, Cr appears to form nitride compounds by reaction with the selected nitrogen as sintering atmosphere during sintering. It has been reported that Cr produces oxide compounds in the sintering process using high purity inert gases in the production of different material groups containing Cr by PM techniques [19-21]. In accordance with this literature knowledge, in the present study, Cr oxide compounds were formed during sintering in a high purity nitrogen atmosphere. Along with the increase in the Cr ratio in the diffraction patterns, the intensity of the peaks of the compounds formed by Cr also increases.

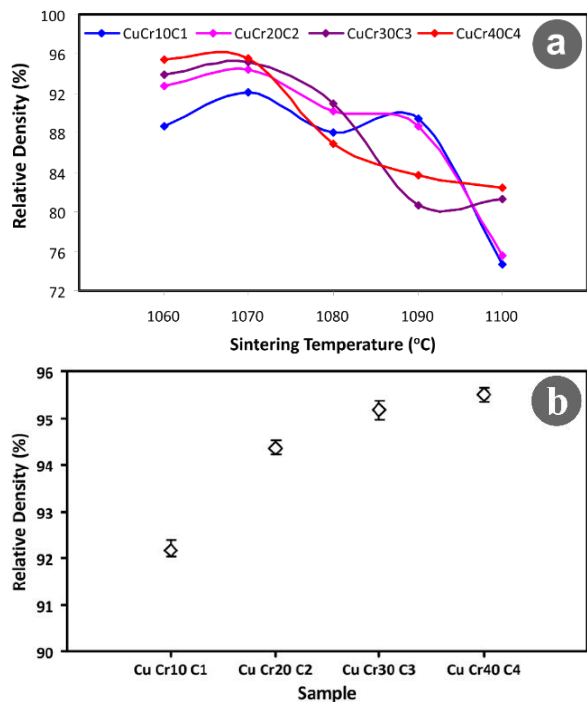


Figure 2.a) Change of relative density with sintering temperature in the produced composites, **b)** Obtained relative density values by sintering at 1070 °C

SEM images taken from the produced composites are given in Figure 4. SEM images were taken from the sintered samples at 1070 °C where the highest relative density was obtained. When images are viewed, it is seen that the porosity is lower in the samples with higher Cr content, consistent with the results obtained from the density measurements. According to the phase diagram [18], Cr does not dissolve in Cu at room temperature. Therefore, all of Cr added is found in grain boundaries and turns into a continuous film with increasing Cr ratio. It is seen that grain size in matrix is changed in the range of 20-30 μm. In the study, Cu powder having an initial particle size of 14-25 μm was used and there was no significant decrease in grain size, although the sintering was carried out for a long period of

time like 150 min at 1070 °C. However, it is noteworthy that the matrix of the high-content Cr-containing composites is finer grained. It has been reported in the literature that hard phases in grain boundaries play a role in inhibiting grain blooming [22-24]. In the present study, the lower grain size in samples with higher Cr ratios suggests that the phases formed by Cr deposited at grain boundaries in the above information light in the literature prevent grain growth.

It has been reported that in most metal matrix composite systems produced by PM techniques, inadequate bonding at the matrix-reinforcement interface affects the properties of the produced composites negatively [25-27]. Inadequate soaking at the matrix-reinforcement interface results in both manufacturing difficulties and also in the service conditions causing the composite to be damaged from these interfaces [28]. In order to overcome this problem, it is necessary to take precautions to improve interface bonding in most composite systems [29-30]. When the SEM images are examined, it is seen that in the present study, a good bond is formed between the Cu matrix and the phases formed by Cr without applying any special measures. This is important in terms of mechanical properties.

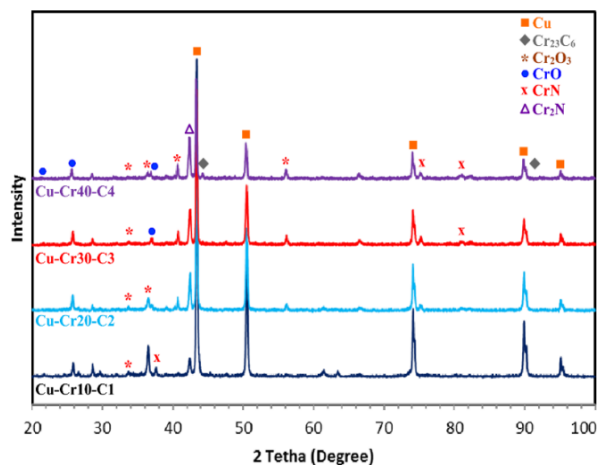


Figure 3. XRD diffraction patterns of the produced composites

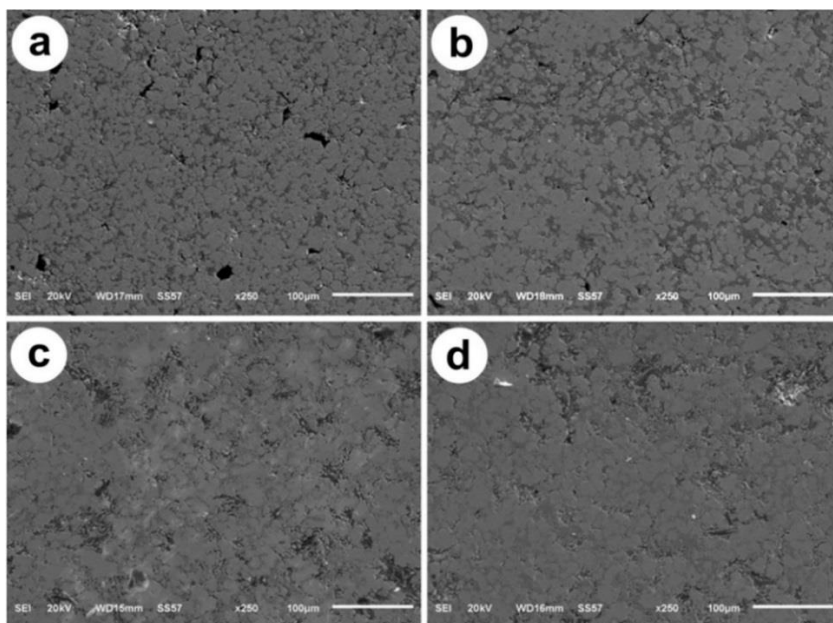


Figure 4. SEM images of the samples; **a)** CuCr10C1, **b)** CuCr20C2, **c)** CuCr30C3, **d)** CuCr40C4

Figure 5 shows images of SEM/EDS analysis taken from CuCr40C4 sample. In region 1, which is found in the Cu matrix, 97.2% by weight of Cu and 2.78% by weight of Cr are present. Considering that Cr is never soluble in Cu, there is no mention of the presence of a solid solution in this region. The low amount of Cr in this region is thought to be in the form of small-sized particles trapped in the matrix. According to the EDS analysis taken from area 2 at the border of the grain, there are 77.7 %wt Cr, 12 %wt Cu and a small amount of C and O elements in this region. This suggests that carbides and oxide compounds are formed by Cr in this region.

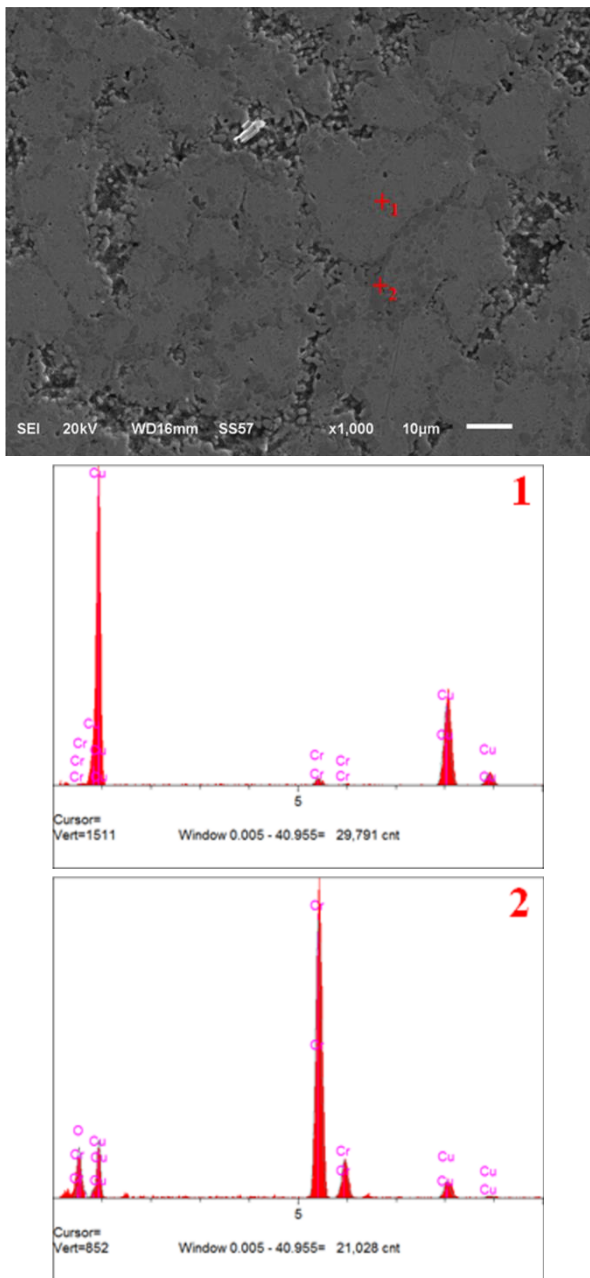


Figure 5. Images of the SEM/EDS analysis taken from the CuCr40C4 sample

Figure 6 shows the hardness values measured from the produced composites. Higher hardness values were achieved with increased Cr ratio. This is due to the increase in the presence and amount of hard phases detected by XRD and SEM/EDS analyses generated by Cr in the microstructure. The highest hardness value was obtained on the CuCr40C4 specimen, with an average of 273.13 HV_(0.025).

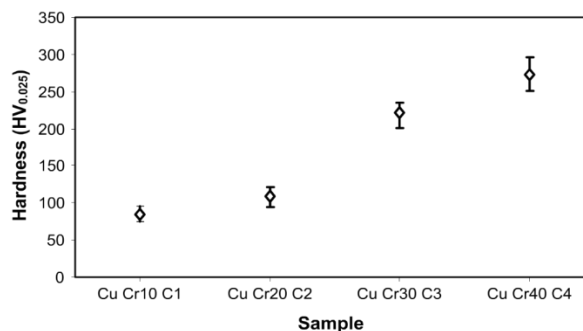


Figure 6. Hardness values of the produced composite samples

The average stress-strain curves obtained from tensile tests applied to the samples are given in Figure 7. With increasing Cr and C addition ratio, the ductility values of composite materials showed a remarkable decrease. This is due to the increase in the ratio of determined hard phases in microstructure by XRD, SEM and EDS analyses. Cr and C addition ratios increased to 30% Cr and 3% C addition ratios so yield and tensile strengths were also increased. The highest tensile strength is achieved with 30%wt Cr and 3%wt C added composites. The average tensile strain reached in these samples was 186.7 MPa. However, as the Cr content increased to 40% and the C content increased to 4%, the tensile strength decreased considerably. It is because of that addition at these ratios causes brittleness in samples which have these ratios.

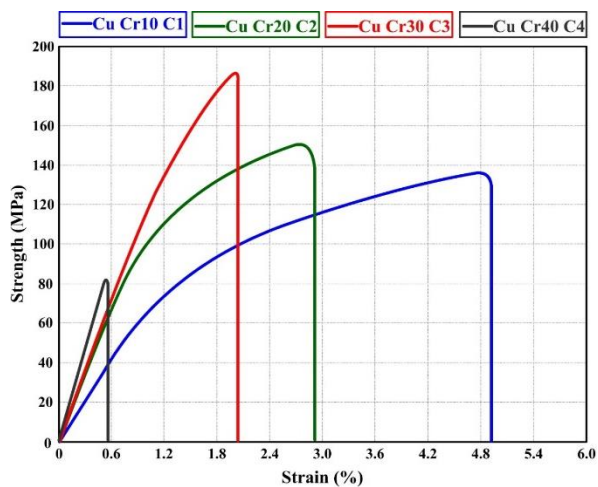


Figure 7. Average tensile strength and strain values of produced composite specimens

SEM images taken from the fracture surfaces after the tensile test are given in Figure 8. All samples have hard phases embedded in the matrix at the fracture surfaces. All the specimens except CuCr40C4 have dimple formations that indicate ductile fracture at fracture surfaces. The dimple formations are particularly noticeable at the fracture surfaces of specimens with low added Cr and C. It has been mentioned above that the addition of Cr and C increases the amount of hard phases in the microstructure. During fracture, these phases constitute the starting points in the formation of cracks. The increase in the amount of hard phases affects the fracture behaviour as much as the size is important. In the SEM image descriptions, the increased Cr and C addition ratio was reported to increase the size as well as increase the amount of hard phases. It is thought that large sized hard phases accelerate the formation of cracks because the hard phases in fracture lead to crack formation.

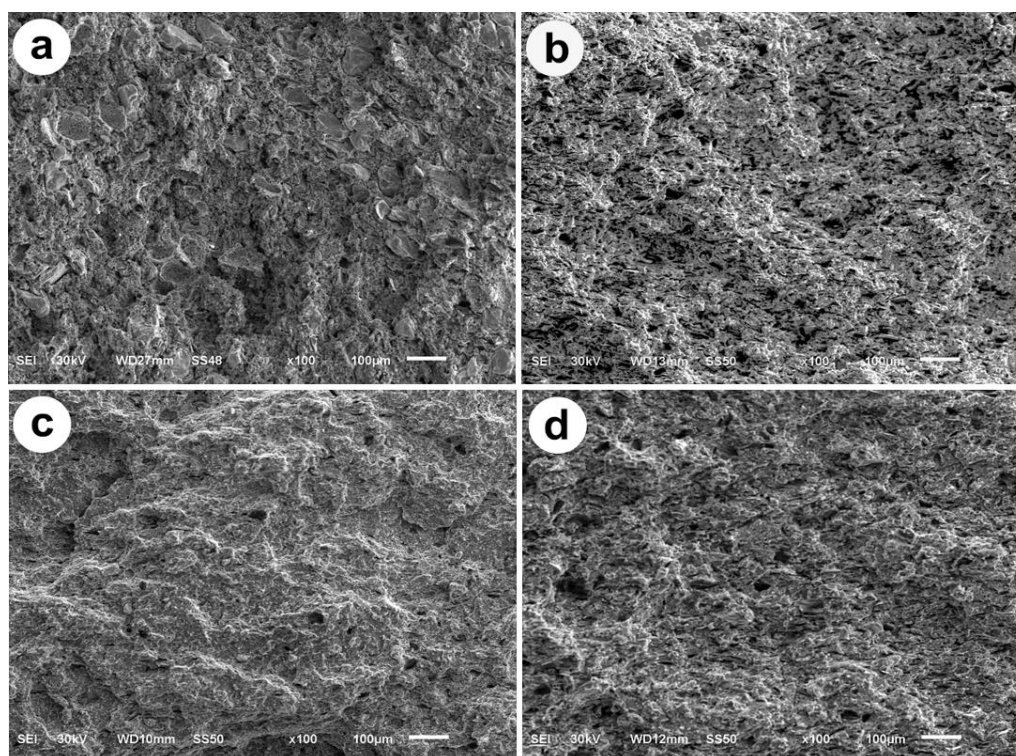


Figure 8. SEM images of fracture surfaces of samples

4. Conclusions

In this study, Cu matrix composite material with 4 different contents was produced by using PM method. The following results were obtained from the characterization processes applied to the produced composite materials.

- 1) The highest concentration of sintering performed at different temperatures was sintering at 1070 °C, the eutectic reaction temperature for Cu-Cr. The relative density values obtained with the increase in the amount of Cr added are also increased.
- 2) XRD analysis showed that Cr formed different compounds during sintering. One of these compounds is the carbide compound which is formed by the addition of graphite and Cr. Furthermore, the sintering process in the nitrogen atmosphere caused Cr to form different nitride compounds.
- 3) The phases formed by Cu matrix and Cr can be distinguished in composites produced in SEM examinations. The phases formed by Cr are usually located in grain boundaries and become a continuous film with increasing Cr ratio. It was observed that the grain size of the Cu matrix changed between 20-30 µm and these grains were surrounded by phases formed by Cr. In particular, in the sample containing 40% Cr, the phase formed by Cr turned out to be a continuous network surrounding Cu grains.
- 4) In the produced composites, higher hardness values were obtained due to the increase of the Cr and C ratio and the increase in the amount of hard phases in the microstructure.
- 5) In the produced composites, the strength values increased with the increase of Cr and C ratio (except CuCr40C4) and the elongation values decreased.

Acknowledgement

We would like to express our thanks to the staff of Bingöl University Central Laboratory for their interest during the studies.

References

- [1] Akramifard H.R., Shamanian M., Sabbaghian M., Esmailzadeh M., Microstructure and mechanical properties of Cu/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing, *Materials and Design*, 54, 838–844, 2014.
- [2] Liang Y., Zhao Q., Zhang Z., Li X., Ren L., Effect of B₄C particle size on the reaction behavior of self-propagation high-temperature synthesis of TiC–TiB₂ ceramic/Cu composites from a Cu–Ti–B₄C system, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 46, 71–79, 2014.
- [3] Barmouz M., Basharati Givi M.K., Seyfi J., On the role of processing parameters in producing Cu/SiC metal matrix composites via friction stir processing: Investigating microstructure, microhardness, wear and tensile behavior, *Mater Charact*, 62, 108–117, 2011.
- [4] Barmouz M., Asadi P., Basharati Givi M.K., Taherishargh M., Investigation of mechanical properties of Cu/SiC composite fabricated by FSP; Effect of SiC particles size and volume fraction. *Mater Sci Eng A*, 528, 1740–9, 2011.
- [5] Ziyuan Sh., Deqing W., Surface dispersion hardening Cu matrix alloy. *Appl Surf Sci*, 167, 107–112, 2000.
- [6] Dieter J.E., *Mechanical Metallurgy*, New York, McGraw-Hill, 1961.
- [7] Sobhani M., Arabi H., Mirhabibi A., Brydson R.M.D., Microstructural evolution of copper–titanium alloy during in-situ formation of TiB₂ particles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 2994–3001, 2013.
- [8] Gu L.Y., Liang G.Y., Zheng Z.B., Investigation of in situ Cu–TiB₂ composite on the copper using later

- melting synthesis, *J Mater Eng Perform*, 16(5), 54–8, 2007.
- [9] Xu Q., Zhang X., Han J., He X., Kvanin V.L., Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite, *Mater Lett*, 57, 4439–44, 2003.
- [10] Bozic D., Cvijovic-Alagic I., Dimcic B., Stasic J., Rajkovic V., In-situ processing of TiB₂ nanoparticle-reinforced copper matrix composites, *Sci Sintering*, 41, 143–50, 2009.
- [11] Callister W.D., *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2007.
- [12] Gökçe A., Fındık F., Kurt A.O., Microstructural examination and properties of premixed Al-Cu-Mg powder metallurgy alloy, *Materials Characterization*, 62, 730-735, 2011.
- [13] German R.M., *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*, Metal Powder Industries Federation, 2005.
- [14] Stoloff N.S., *Wrought and powder metallurgy (P/M) superalloys*, ASM Handbook: Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, 1, 1478-1527, 2005.
- [15] Simchi A., Densification and microstructural evolution during co-sintering of Ni-Base superalloy powders, *Metallurgical and Materials Transactions: A*, 37A, 2549–2557, 2006.
- [16] Vervoort P.J., Vetter R., Duszczyk J., Overview of powder injection molding, *Advanced Performance Materials*, 3, 121-151, 1996.
- [17] Rashad M., Pan F., Asif M., Room temperature mechanical properties of Mg–Cu–Al alloys synthesized using powder metallurgy method, *Materials Science & Engineering: A*, 644, 129–136, 2015.
- [18] Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Cr-Cu (Chromium-Copper), in ASM Handbook, vol. 3, Alloy Phase Diagrams, 1984.
- [19] Özgün Ö., Gülsoy H.Ö., Fındık F., Yılmaz R., Microstructure and mechanical properties of injection moulded Nimonic-90 superalloy parts, *Powder Metall.*, 55, 405–414, 2012.
- [20] Özgün Ö., Gülsoy H.Ö., Yılmaz R., Fındık F., Injection molding of nickel based 625 superalloy: Sintering, heat treatment, microstructure and mechanical properties, *J. Alloys Comp.*, 546, 192–207, 2013.
- [21] Özgün Ö., Gülsoy H.Ö., Yılmaz R., Fındık F., Microstructural and Mechanical Characterization of Injection Molded 718 Superalloy Powders, *J. Alloys Comp.*, 576, 140–153, 2013.
- [22] Gülsoy H.Ö., Özgün Ö. and Bilketay S., Powder injection molding of Stellite 6 powder: Sintering, microstructural and mechanical properties, *Materials Science and Engineering A*, 651, 914-924, 2016.
- [23] Pollock T.M., Tin S., Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties, *Journal of Propulsion and Power*, 22(2), 361–374, 2006.
- [24] Dehmas M., Lacaze J., Niang A., Viguier B., TEM study of high-temperature precipitation of delta phase in Inconel 718 alloy, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1–9, 2011.
- [25] Uddin S.M., Mahmud T., Wolf C., Glanz C., Kolaric I., Volkmer C., Höller H., Wienecke U., Roth S., Fecht H.-J., Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites, *Compos Sci Technol.*, 70(16), 2253–2257, 2010.
- [26] Efe G.C., Yener T., Altinsoy I., Ipek M., Zeytin S., Bindal C., The effect of sintering temperature on some properties of Cu–SiC composite, *J Alloy Compd*, 509, 6036-6042, 2011.
- [27] Prosviryakov A.S., SiC content effect on the properties of Cu–SiC composites produced by mechanical alloying, *J Alloy Compd.*, 632, 707-710, 2015.
- [28] Zhan Y., Zhang G., The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiCp/Cu composites, *Mater Lett*, 57(29), 4583–4591, 2003.
- [29] Chen W.X., Tu J.P., Wang L.Y., Gan H.Y., Xu Z.D., Zhang X.B., Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites, *Carbon*, 41, 215–222, 2003.
- [30] Ning Y., Patnaik P.C., Liu R., Yao M.X., Wu X.J., Effects of fabrication process and coating of reinforcements on the microstructure and wear performance of Stellite alloy composites, *Materials Science and Engineering A*, 391, 313–324, 2005.



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Elektrokimyasal yöntemle Visinal *trans*-1,2-Dibromür bileşiklerinden Alken sentezi

Latif KELEBEKLI^{*1}, Yunus KARA²

Özet

Bu çalışmada, bisiklik halka sistemine sahip bileşiklerden elektrokimyasal indirgenme ile alken sentezi yapıldı. Gerekli başlangıç bileşikleri, endoperoksit ve *trans*-7,8-dibromo-*cis*-2,5-dihidroksibisiklo [4.2.0] okta-3-en sentetik yöntemler kullanılarak hazırlandı. Bu bileşiklere elektrokimyasal indirgenme yöntemi uygulanarak *cis*-2,5-diasetoksi-bisiklo [4.2.0] okta-3,7-dien ve bisiklo [4.2.0] okta-3,7-dien elde edildi. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FT-IR, ¹H-¹³C-NMR) kullanılarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgenme, katodik indirgenme, alken sentezi

Synthesis of Alkenes from Vicinal *trans*-1,2-Dibromide compounds by electrochemical methods

Abstract

In this work, alkene synthesis was carried out by electrochemical reduction of compounds having a bicyclic ring system. The required starting compounds were prepared the endoperoxide and *trans*-7,8-dibromo-*cis*-2,5-dihydroxybicyclo [4.2.0] octa-3-ene using synthetic methods. Electrochemical reduction method was applied to these compounds and obtained the *cis*-2,5-diacetoxy-bicyclo [4.2.0] octa-3,7-diene and bicyclo [4.2.0] octa-3,7-diene. The structures of all compounds obtained were determined using spectroscopic techniques (FT-IR, ¹H-¹³C-NMR).

Keywords: Electrochemical reduction, cathodic reduction, alkene synthesis

1. Giriş

Organik sentezlerde çift bağların halojenlenme-dehalojenlenme tepkimesinin ayrı bir önemi vardır. Bunun en önemli sebeplerinden birisi, halojenlerin moleküle kolay katılıp molekülünden kolay ayrılmasıdır. Halojenler alkenlere elektrofil olarak katılırlar ve böylece visinal halojen bileşikleri meydana gelir. Özellikle çift bağ içeren halkalı bileşiklerde, organik sentezlerde çok çalışılan Br₂ ve Cl₂ moleküllerinin elektrofilik katılması stereospesifiktir [1]. Genellikle *trans* 1,2-katılma ürünleri meydana gelmesine karşın *cis* 1,2-katılma ürünlerine de rastlanmaktadır. Bu durum genellikle çift bağ içeren bileşiğin geometrisine bağlıdır.

Visinal dibrom bileşiklerinde dibrom eliminasyonu ile alken elde etmek için iki yöntem vardır; birincisi uygun bir indirgeyici reaktif kullanarak dehalojenasyon, ikincisi ise elektrokimyasal indirgenme. Visinal dihalojenlerin eliminasyon reaksiyonları 1932'den beri bilinmektedir [2]. Goering ve Espy 1955'de yapmış olduğu bir çalışmada,

iyodür iyonu kullanarak *trans*-1,2-dibromürlerin eliminasyonundan alken elde ederken, *cis*-1,2-dibromürlerin de eliminasyon verdiğini ispatlamışlardır [3]. 1970'de Mathai ve ark. Stilben dibromürün iyodür ile protik ve aprotik çözücülerde birkaç metal ve indirgeyici reaktifler kullanarak halojen eliminasyonu ile alkenlere dönüştüğünü araştırmışlar ve stereoselektif bir reaksiyon olduğunu belirtmişlerdir [4]. Sodyum [5], magnezyum [6], çinko [4,7], selenyum [8], bakır [9], sodyum sülfid [10], titanyum (III) [11], kobalt (II) [12], tellür [13], samaryum [14], indiyum [15], nikel [16,17] gibi metaller debrominasyon reaktifleri olarak kullanıldığı ispatlanmıştır.

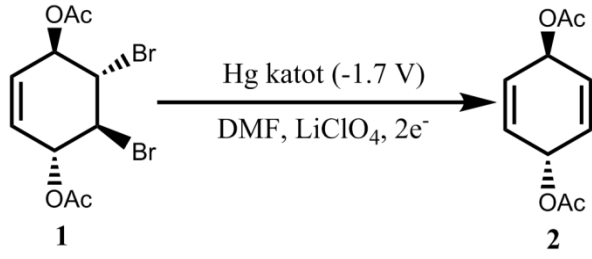
1,2-Dibromürlerin elektrokimyasal indirgenmesi bir preparatif metot olarak kullanılır ve reaksiyon koşullarının potansiyel yumuşaklığı nedeniyle kimyasal prosedürlere cazip bir alternatif sunar. 1,2-Dibromürlerin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu yeni alkenler oluşmaktadır [18-20]. Buna rağmen elektrokimyasal visinal dibrom eliminasyonu oldukça kısıtlıdır.

Son yıllarda biz *trans*-1,2-dibromür yapısına sahip 1,4-diasetoksi-5,6-dibromo-2-siklohekzen **1**'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu *trans*-1,4-diasetoksisiklohekza-2,5-dien **2** bileşiğinin sentezini gerçekleştirdik [21] (Şekil 1).

¹ Ordu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 52200 Ordu, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: lkelebekli@odu.edu.tr



Şekil 1. Bileşik 1'in elektrokimyasal reaksiyonu

Bu çalışmada biz 1,2-dibromür içeren bisiklik halka sistemlerine elektrokimyasal indirgenme metodunu uygulamayı amaçladık.

2. Materyal ve Metot

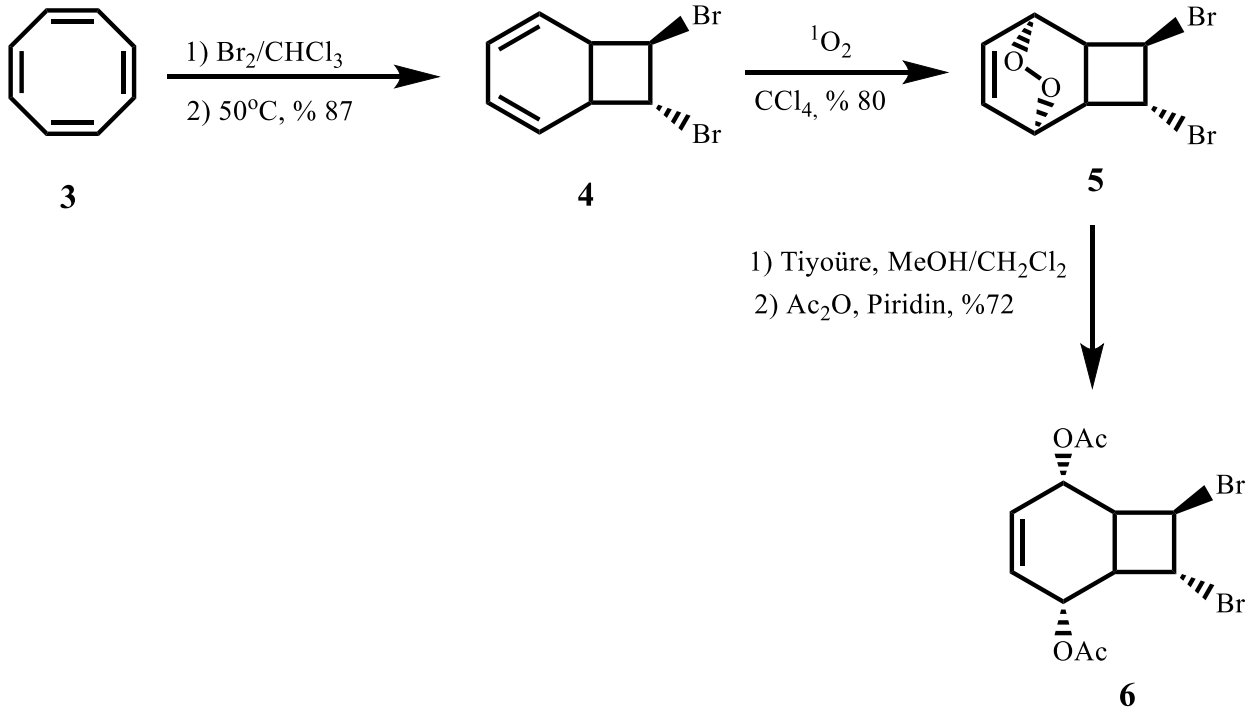
Elektrokimyasal indirgenme için hedef bileşik olarak seçilen 1,2-dibrom 6 bileşiği siklooktatetraenden çıkılarak elde edildi. Bu kısım literatürde bilindiğinden bilinen metot izlenerek bileşik 6 elde edildi. Siklooktatetraen 3 bir mol Br₂ ile düşük sıcaklıkta reaksiyonu sokularak dibromsiklooktatrien bileşiği ve ardından 50°C de ısıtılması sonucu yüksek verimle iki halka sistemi içeren 7,8-dibromobisiklo[4.2.0]okta-2,4-dien 4 bileşiği elde edildi [22]. Burada ısıyla disrotatorik bir kapanma sonucu tek halkalı sistemden iki halkalı sisteme geçiş sağlanmış oldu. Bunun sonucu olarak hedeflenen *trans*-1,2-dibrom bileşiğinin iskelet yapısına geçilmesi sağlandı. Siklooktatetraen, valans izomeri olan bisiklooktatrien ile dengedir [23]. Bileşik 4'e elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu uygulandığında geri dönüşümlü bir reaksiyon olacağından, bu nedenle bu bileşiğe oksijen fonksiyonel grupları takmayı amaçladık. Dibromdien bileşiği 4 bir dien sistemi içerdiğinden fotooksjenasyon yöntemi ile oksijen fonksiyonel grupları kolaylıkla takılır. Dibromdien 4 karbon tetraklorür içerisinde çözülerek katalitik miktarda *meso*-tetrafenilporfirin (TPP) ilave edilerek oda sıcaklığında

manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözeltilerden sürekli oksijen gazı geçirilirken, sistem 500 W'lık projeksiyon lambası ile ışınlandırıldı. Bunun sonucu olarak arzu edilen trisiklik bileşik 5 [24,25] yüksek verimle elde edildi (%80). Trisiklik yapıdaki endoperoksit 5 bileşiğinin yapısı ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ile belirlendi [25].

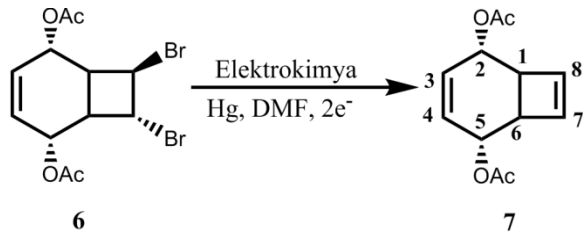
trans-7,8-Dibromo-*cis*-2,5-dihidroksibisiklo[4.2.0]okta-3-en 6, dibromendoperoksit 5'in ekivalent miktarında tiyoüre ile MeOH/CHCl₃ (2:1) karışımındaki reaksiyonu sonucu oksijen-oksijen bağı indirgenmiştir. Elde edilen ham diol saflaştırma yapılmadan asetik anhidrit/piridin sistemi ile dioller asetatlarına çevrildi. Elde edilen bileşik 6 kromatografik metotla saflaştırıldı ve % 72 verimle elde edildi [25] (Şekil 2).

Bileşik 6'nın indirgeme potansiyelini belirlemek için bir cıva elektrot ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Oda sıcaklığında alınan voltamogramda SCE'ye göre -1,5 V'da 100 mV s⁻¹'ye kadar olan tarama hızlarında yayvan tersinmez bir katodik pik gözlemlendi. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde pik şekli ve katodik pik potansiyeli bakımından literatüre benzerlik tespit edildi [26, 27]. İndirgeme işlemlerinde destek elektrolit olarak 0,1 mol dm⁻³ LiClO₄ içeren DMF çözeltilerinde bir cıva elektrot kullanılarak bölünmemiş hücrede gerçekleştirildi. Bileşik 6'nın -1,7 V da sabit bir potansiyelde elektrolizi tek ürün olarak % 70 verimle *cis*-2,5-diasetoksibisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien 7 bileşiğini verdi (Şekil 3). Diasetoksiden 7 bileşiğinin yapısı ¹H ve ¹³C NMR spektrumu ile belirlendi.

Bileşik 7 bir simetrik yapıya sahiptir. Bu yüzden bileşik 7, ¹³C NMR spektrumu 6 pik vermektedir. Bu pikler; iki karbonil karbonu 172,5 ppm'de rezonans olmaktadır, siklobutan halkasındaki çift bağ karbonları 140,7 ppm'de rezonans olurken, altılı halkadaki çift bağ karbonları ise 130,5 ppm'de rezonans olmaktadır. Asetat fonksiyonel grubunun bağlı olduğu karbonlar 71,0 ppm'de, köprübaşı karbonları 46,1 ppm'de, her iki asetat grubundaki metil karbonları ise 23,2 ppm'de rezonans olmaktadır. Bu sonuçlara göre NMR verileri bileşik 7'nin yapısıyla uyum içindedir.

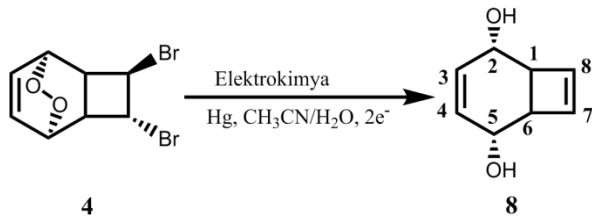


Şekil 2. Bileşik 6'nın sentezi



Şekil 3. Bileşik 6'nin elektrokimyasal reaksiyonu

Bu çalışmada elektrokimyasal indirgenme ile bileşik 6'dan bileşik 7 başarılı bir şekilde elde edilmiş oldu. Buradan esinlenerek bileşik 4'e sadece çözücü değişikliği yapılarak yukardaki aynı yöntemi uygulamayı amaçladık. Aynı potansiyel aralığında çalışarak endoperoksit 4'deki hem oksijen-oksijen bağı parçalandı hem de 1,2-dibromür eliminasyonu meydana geldi. Bunun sonucu olarak, elektrokimyasal metotla endoperoksit 4'den katodik indirgenme yöntemi ile bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien-*cis*-2,5-diol 8 % 64 verimle elde edildi (Şekil 4). Burada elektrokimyasal dibromür eliminasyonunun yanında endoperoksit bağının parçalanması dikkate değer görülebilir. Endoperoksitler kolay parçalanabilir özelliktedir, ancak yapısında endoperoksit ve dibrom bulunduran bileşiklere elektrokimyasal indirgenme kolayca uygulanabilmesi açısından önemlidir. Çünkü bu tür fonksiyonel gruplar birçok doğal ürünlerin ve sentetik bileşiklerin yapılarında bulunmaktadır.



Şekil 4. Bileşik 4'ün elektrokimyasal reaksiyonu

Bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien-*cis*-2,5-diol 8 bileşiğinin yapısı ¹H ve ¹³C NMR spektrumu ile belirlendi. Bileşik 8 bir simetrik yapıya sahip olduğundan özellikle ¹³C NMR spektrumundan yararlanıldı. Bileşik 8, ¹³C NMR spektrumunda 4 pik vermektedir. Bu pikler; siklobutan halkasındaki çift bağ karbonları 141,0 ppm'de rezonans olurken, altılı halkadaki çift bağ karbonları ise 133,3 ppm'de rezonans olmaktadır. Hidroksil gruplarının bağlı olduğu karbonlar 68,1 ppm'de, köprübaşı karbonları 49,2 ppm'de rezonans olmaktadır. Bu sonuçlara göre NMR verileri bileşik 8'nin yapısıyla uyum içindedir.

3. Bulgular

3.1. Kullanılan araç ve gereçler

Elde edilen bileşiklerin NMR-spektrumları ¹H-NMR için 200 MHz ve ¹³C-NMR için 50 MHz Varian-Gemini 2000 (Atatürk Üniversitesi, Erzurum) cihazı ile kaydedildi. IR spektrumları KBr üzerinden Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresi ile kaydedildi. Dönüşümlü voltametik çalışmalarda Potentioscan Wenking POS 73 potentiostat ve YEW 3022 A4X-Y kaydedici kullanıldı.

3.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Siklootatetraen, brom molekülü, tiyoüre, asetik anhidrit, piridin ve çeşitli organik çözücüler ticari olarak satın alındı. Elektrokimyasal indirgenmede kullanılan platin

tel elektrotlar ve cıva ticari olarak satın alındı. Elektrokimyasal indirgenmede kullanılan çözücüler DMF ve CH₃CN ticari olarak satın alındı.

3.3. Deneysel kısım

3.3.1. *trans*-7,8-Dibromo-*cis*-2,5-dihidroksibisiklo[4.2.0]okta-3-en 6'nin sentezi

Literatür prosedürü takip edilerek sentezlendi [24, 25].

3.3.2. Elektrokimyasal yöntemle *cis*-2,5-diasetoksi-bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien 7'nin sentezi:

Bileşik 6'nin katodik indirgenmesi: 220 mg (0,576 mmol) 6 bileşiğinin elektrolizi 0,1 M LiClO₄ içeren 50 ml DMF çözeltisinde Hg katot, Pt anot ve referans elektrot (doğru kalomel elektrot, SCE) kullanılarak -1,7 V'ta potansiyel kontrollü olarak oda sıcaklığında 2,5 saat bölünmemiş hücrede gerçekleştirildi. Reaksiyon süresi ampermetre ile kontrol edilerek 100 mV/s'de akım sıfıra düşünceye kadar 2,5 saat olarak ölçüldü. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alındı. Üzerine etil asetat ilave edildi. DMF çözeltisine etil asetatla faz oluşturma kadar su ilave edildi ve etilasetat fazı ayrıldı. Su fazı etil esetatla (2 x 25 mL) ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve 40 °C'de evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Saflaştırma sonucu 89 mg, % 70 verimle *cis*-2,5-diasetoksi-bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien 7 elde edildi. Elde edilen bileşik 7 etil asetat üzerinden kristallendirildi, e.n: 70-72 °C (lit. 69-70 °C, [24]). ¹H-NMR (200 MHz CDCl₃ ppm) δ 6,08 (s, 2H, H₃ ve H₄), 6,01 (m, 2H, H₇ ve H₈), 5,21 (m, 2H, H₂ ve H₅), 3,11 (m, 2H, H₁ ve H₆), 2,04 (s, 6H, -COCH₃); ¹³C-NMR (50 MHz CDCl₃ ppm) δ 172,5 (2 x C, -C=O), 140,7 (2 x C, C₇ ve C₈), 130,5 (2 x C, C₃ ve C₄), 71,0 (2 x C, C₂ ve C₅), 46,1 (2 x C, C₁ ve C₆), 23,2 (2 x C, -CH₃); IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3055, 2953, 1753, 1421, 1395, 1268, 1038, 961, 757.

3.3.3. Elektrokimyasal yöntemle bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien-*cis*-2,5-diol 8'in sentezi:

Bileşik 4'ün katodik indirgenmesi: 200 mg (0,67 mmol) endoperoksit 4 bileşiğinin elektrolizi 0,28 M LiClO₄ içeren 40 ml CH₃CN, 10 ml H₂O çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırarak bölünmemiş hücrede Hg katot, Pt anot eşliğinde yukardaki metoda göre oda sıcaklığında 4 saat çalışıldı. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alındı. Karışım çözeltisine etil asetatla faz oluşturma kadar su ilave edildi ve etilasetat fazı ayrıldı. Su fazı etil esetatla (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve 40 °C'de evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Saflaştırma sonucu 60 mg % 64 verimle bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien-*cis*-2,5-diol 8 sıvı (vizkoz) olarak elde edildi. ¹H-NMR (200 MHz CDCl₃ ppm) δ 6,06 (m, 2H, H₇ ve H₈), 6,02 (s, 2H, H₃ ve H₄), 4,30 (m, 2H, H₂ ve H₅), 3,21 (kalın s, 2H, H₁ ve H₆), 2,45 (yayvan, 2H, -OH); ¹³C-NMR (50 MHz CDCl₃ ppm) δ 141,0 (2 x C, C₇ ve C₈), 133,3 (2 x C, C₃ ve C₄), 68,1 (2 x C, C₂ ve C₅), 49,2 (2 x C, C₁ ve C₆); IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3300, 1632, 1551, 961, 757.

4. Tartışma ve Sonuç

Bisiklik halka sisitemli iki bileşik *cis*-2,5-diasetoksi-bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien 7 ve bisiklo[4.2.0]okta-3,7-dien-*cis*-2,5-diol 8 elektrokimyasal metot kullanılarak sentezlendi. Bileşik 7 ve 8'in sentezi ile ilgili literatürde yalnız bir çalışma bulunmakta olup, bu çalışma da organik sentezle yapılmıştır [24]. Ancak, biz burada bu bileşikleri

elektrokimyasal metotla sentezlemeyi başardık ve ilave olarak yeni spektroskopik deliller sunduk. Özellikle ^{13}C -NMR spektrumu bir bileşiğin yapısını aydınlatmada önemli bir spektroskopik delildir. Her iki bileşik **7** ve **8**'in ^{13}C -NMR spektrumları, yapılarının aydınlatılması ve simetrik yapıya sahip olduklarını ispatlamak açısından önemli oldu. Ayrıca, elektrokimyasal metot çevre dostu olması sebebiyle de önemlidir. Diğer taraftan, özellikle halkalı sistemlerde 1,2-dibromürlerden alken sentezi literatürlerde az rastlanmaktadır. Bir çok bileşiğin ara kademesini oluşturan halojenleme ve dehalojenleme organik sentezler için oldukça önemlidir. Sonuç olarak, biz bu çalışmada bisiklik halka sistemleride 1,2-dibromürlerden alken sentezi için, elektrokimyasal yöntemin organik sentezlere bir alternatif metot olduğunu ileri sürmekteyiz.

Kaynaklar

- [1] Vollhardt K.P.C., Schore N.E., Organic chemistry, structure and function, 3th, p 493-496, 1998, USA.
- [2] Dillon R.T., The reaction rate of potassium iodide with dibromides of the ethylene bromide type, J. Am. Chem. Soc., 54, 952-960, 1932.
- [3] Goering H.L., Espy H.H., The iodide ion-promoted dehalogenation of *cis*- and *trans*-1,2-dihalocyclohexanes, J. Am. Chem. Soc., 77, 5023-5026, 1955.
- [4] Mathai I.M., Schug K., Miller S.I., Stereoselectivity in the debromination of the stilbene dibromides by several metals and inorganic reductants in several solvents, J. Org. Chem., 35, 1733-1736, 1970.
- [5] Adam W., Arce J., Stereospecific dehalogenation of vic-dibromides by sodium naphthalenide, J. Org. Chem., 37, 507-508, 1972.
- [6] Schubert M., Rabinovitch, B.S., Larson N.R., Sims V.A., The stereochemistry of the debromination of vicinal dibromides by metals, J. Am. Chem. Soc., 74 (18), 4590-4592, 1952.
- [7] Buckles R.E., Bader J.M., Thurmaier R.J., Stereospecificity of the addition of bromine to *cis*- and *trans*-stilbene, J. Org. Chem., 27, 4523-4527, 1962.
- [8] Prince M., Bremer B.W., Brenner W., Sodium selenide vicinal dihalide elimination, J. Org. Chem., 31 (12), 4292-4293, 1966.
- [9] Vijayashree N., Samuelson A.G., Selective debromination of activated vicinal dibromides by copper promoted by copper (II), Tetrahedron Lett., 33, 559-560, 1992.
- [10] Fukunage K., Yamaguchi H., Debromination of vic-dibromides with sodium sulfide in dimethylformamide, Synthesis 879-880, 1981.
- [11] Olah G.A., Prakash G.K.S., Synthetic methods and reactions; XVIII. Preparation of alkenes *via* dehalogenation of vic-dihaloalkanes, coupling of allyl and benzyl halides, dehalogenative coupling of aryl-gem-dihaloalkanes using TiCl_3 - or $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ reagent, Synthesis 9, 607-609, 1976.
- [12] Halpern J., Maher J.P., Kinetics of the reactions of pentacyanocobaltate (II) with organic halides, J. Am. Chem. Soc., 87, 5361-5366, 1965.
- [13] Butcher T.S., Zhou F., Detty M.R., Debrominations of vic-dibromides with diorganotellurides. I. Stereoselectivity, relative rates, and mechanistic implications, J. Org. Chem. 63, 169-176, 1998.
- [14] Wang L., Zhang Y., Metallic samarium promoted reductive dimerization cyclization of gem-diacetated alkenes, reductive debromination of vic-dibromides, and reduction of sodium alkyl thiosulfates in aqueous media, Tetrahedron 55, 10695-10712, 1999.
- [15] Ranu B.C., Guchhait S.K., Sarkar A., Stereoselective debromination of aryl-substituted vic-dibromide with indium metal, Chem. Commun., 2113-2114, 1998.
- [16] Malanga C., Mannucci S., Lardicci L., Carbon-halogen bond activation by nickel catalyst: Synthesis of alkenes, from 1,2-dihalides, Tetrahedron 54, 1021-1028, 1998.
- [17] Sarma J.C., Borbaruah M., Sharma R.P., Dehalogenation of α -halo ketons and vic-dibromides with nickel boride, Tetrahedron Lett., 26, 4657-4660, 1985.
- [18] Andrieux C.P., Le Gorand A., Saveant J.M., Reductive elimination in vicinal dibromides. Electrochemical reduction of 1,2-dibromo-3-(4-substituted)-phenylpropanes and induction of double-bond migration in the resulting olefins. J. Electroanal. Chem., 371, 191-196, 1994.
- [19] Bowyer W.J., Evans D.H., Electron transfer reactions and associated conformational changes. Electrochemical reduction of *trans*-1,2-diiodocyclohexane, J. Electroanal. Chem., 240, 227-237, 1998.
- [20] Inesi A., Rampazzo L., Stereoselective reduction of meso- and dl-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane at the mercury electrode, Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 54, 289-995, 1974.
- [21] Kelebekli L., Demir Ü., Kara Y., Direct synthesis of *trans*-1,4-diacetoxycyclohexa-2,5-diene by electrochemical reduction of r-1,t-4-diacetoxyt-2,c-3-dibromocyclohex-5-ene, J. Chem. Research (S), 402-403, 1997.
- [22] Huisgen R., Boche G., Zum mechanismus der bromierung des cyclooctatetraens, Tetrahedron Lett., 23, 1769-771, 1965.
- [23] Fray G.I., Saxton R.G., The chemistry of cyclooctatetraen and its derivatives, Cambridge University press, Cambridge, p 18, 1978.
- [24] Oda M., Kayama Y., Kitahara Y., Synthesis of bicyclo[4.2.0]octa 3,7-diene-2,5-dione, Tetrahedron Lett., 23, 2019-2022, 1974.
- [25] Kelebekli L., Kara Y., Balci M., Stereospecific synthesis of a new class of compounds: *bis*-homoconduritol-A, -D, and -F, Carbohydr. Res., 340, 1940-1948, 2005.
- [26] O'Connell K.M., Evans D.H., Electron-transfer reactions and associated conformational changes. Electrochemical reduction of some vicinal dibromides, J. Am. Chem. Soc. 105, 1473-1481, 1983.
- [27] Casanova J., Rogers H.R., Electroorganic chemistry. II. Electroreduction of vicinal dibromides, J. Org. Chem., 39, 2408-2410, 1974.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



The apoptotic effects of SCFAs from *Lactobacillus reuteri* on (HT-29) human colon cancer cells

Ekrem DARENDELIOGLU¹, Mehmet CIFTCI^{*2}, Giyasettin BAYDAS³

Abstract

Colon cancer is one of the leading causes of death around the World. In colon or other types of cancer, chemical methods can be considered as a therapeutic strategy. However, probiotics can also be used as biotherapeutics to reduce recurrence and side effects in patients with colon cancer.

Short Chain Fatty Acids (SCFAs) the fermentation products of probiotic *L. reuteri* bacteria found in the gastrointestinal tract. There are several SCFAs including acetic, propionic, butyric and lactic acids that have been shown to have apoptosis inducing properties in human colon cancer cells. In this study, the anti-proliferative and pro-apoptotic activities of probiotics were explained and the effects of SCFAs produced by *L. reuteri* on mitochondrial apoptosis were observed with changes in ROS and LPO production levels on human colon cancer cells (HT-29).

Results suggested that SCFAs from *L. reuteri* increased the mortality rates of HT-29 cells, increased ROS and LPO production. In addition to these effects, downregulation of Bcl-2, elevation of cytochrome c and overproduction of caspase-3 protein in SCFAs-treated HT-29 cells were observed. It was concluded that SCFAs from *L. reuteri* have cytotoxic effects in HT-29 colon cancer cells.

Anahtar Kelimeler: Colon cancer, Probiotics, *L. reuteri*, HT-29, SCFAs, ROS, LPO, Apoptosis pathway

Lactobacillus reuteri'den elde edilen KZYA'nin insan kolon kanser hücrelerinde (HT-29) apoptotik etkileri

Özet

Kolon kanseri, dünyadaki önde gelen ölüm nedenlerinden biridir. Kolon veya diğer kanser tiplerinde, kimyasal yöntemler terapötik bir strateji olarak düşünülebilir. Bununla birlikte, probiyotikler, kolon kanserli hastalarda hastalığın tekrarı ve yan etkilerini azaltmak için biyoterapötikler olarak kullanılabilir.

Kısa Zincirli Yağ Asitleri (KZYA), bağırsakta bulunan probiyotik *L. reuteri* bakterilerinin fermentasyon ürünleridir. İnsan kolon kanseri hücrelerinde apoptoz indükleyici özelliklere sahip olduğu gösterilen asetik, propiyonik, butirik ve laktik asitleri içeren birçok KZYA vardır. Bu çalışmada, probiyotiklerin anti-proliferatif ve pro-apoptotik aktiviteleri açıklanmış ve *L. reuteri*'nin ürettiği KZYA'nin, insan kolon kanseri hücrelerinde (HT-29) mitokondriyal apoptoz yoluna etkileri ve ROS ile LPO üretim düzeylerindeki değişimleri gözlemlenmiştir.

Sonuçlara göre, *L. reuteri*'den elde edilen KZYA, HT-29 hücrelerinde mortalite oranını, ROS ve LPO üretimini anlamlı şekilde artırmıştır. Bu etkilere ilaveten KZYA ile tedavi edilen HT-29 hücrelerinde Bcl-2 seviyesinin azalması, sitokromun c ve kaspaz-3 miktarlarının yükselmesi gözlenmiştir. Tüm sonuçlar ışığında *L. reuteri* kaynaklı KZYA'nin kolon kanseri hücrelerinde sitotoksik etkileri olduğu sonucuna varılmıştır.

Keywords: Kolon kanseri, Probiyotikler, *L. reuteri*, HT-29, KZYA, ROS, LPO, Apoptoz yolu

Abbreviations: Apaf-1: Apoptotic Protease Activate Factor-1, BSA: Bovine serum albumin, DCFH-D: 2,7-Dichlorofluorescein diacetate, DMEM: Dulbecco's Modified Eagle Medium, FBS: Fetal Bovine Serum, HT-29: Human Colon Cancer Cell Line, SCFAs: Short Chain Fatty Acids, LPO: Lipid peroxidation, MDA: Malondialdehyde, ml: Mililitre, mM: milimolar, PAGE: Polyacrilamid Gel Elektrophoresis, PBS: Phosphate Buffered Saline, PIC: Protease Inhibitor Cocteyl, PMSF: Phenilmetansulfonylflorit, PVDF: Polyvinilidenflorit, ROS: Reactive Oxygen Species, SDS: Sodyumdodesilsulfat, CM: Conditioned Medium, DM: Designed Medium, TBA: 2-tiobarbituric acid, TBARS: Tiobarbituric acid reactive species, TBE: Tris boric acid EDTA, TBS: Tris buffered saline, TCA: Tricloro acetic acid, µl: microliter, µM: micromolar

¹ Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science and Literature, Bingöl University, 12000 Bingöl, Turkey

² Faculty of Science and Literature Deanery, Bingöl University, 12000 Bingöl, Turkey

³ Yüksek Öğretim Kurumu, Denetleme Kurulu, Ankara, Turkey

*Corresponding author E-mail: mciftci@bingol.edu.tr; Tel.: (90) (426) 216-0012, ext. 2436; Fax: (90) (426) 215-1020

1. Introduction

Colon cancer is seen in the colon, the last part of the digestive system. Most colon cancer cases begin as small, non-cancerous cell masses called adenomatous polyps, and over time some of these polyps can turn into colon cancers [1]. Many colon cancer studies show that this cancer occurs via action of a series of mechanisms. These mechanisms have been suggested as mutations, oncogen activities and epigenetic alteration mechanisms (methylation, acetylation) in tumor suppressor genes (APC, p53) [2,3].

Accumulating evidences show that the incidence of colon cancer cases is estimated to be around 65 years of age and older [4]. In addition, irregular lifestyle and eating habits such as over-processed meat consumption, alcohol consumption, high fat or low-fiber diets are factors that increase the risk of colon cancer [5]. The increase in colon cancer has been observed to have a significant effect on dietary habits. Therefore, creating food supplements that reduce the risk of cancer is particularly important for optimal nutritional design [6].

Recent studies have suggested that chemotherapy can be considered a therapeutic and preventive strategy in colon cancer and other types of cancer [7]. However, probiotics can also be used as biotherapeutics to reduce recurrence and side effects in colon cancer patients [8,9,10]. Probiotics are non-pathogenic microorganisms and have positive effects on the patient's health or physiology [5,6]. Secondary metabolites, such as organic acids and peptides, produced in the intestine by feeding probiotics can be observed to be effective in cellular proliferation and differentiation, apoptosis and reducing colon cancer risk [5,11].

Short Chain Fatty Acids (SCFAs) are fermentation products of bacteria found in the gastrointestinal tract. These bacteria use carbohydrates as their main energy source and produce SCFAs [12]. The amount of production of SCFAs depends on different factors such as fermentation site, diet, time spent on the gastrointestinal tract and the composition of existing bacteria [12]. Acetic, propionic, butyric and lactic acids are SCFAs which are produced as a result of metabolic activity. They have been shown to have apoptosis induction and anti-inflammatory properties in human colon cancer cells [13]. They are also preferred source of energy for host cells in the gastrointestinal tract and are involved in many cellular processes such as repair of intestinal mucosal lining, stimulation of the autonomic nervous system, and production of hormones associated with the gastrointestinal tract [14].

Genetics of cancer can be defined as a combination of genetic factors and environmental factors such as radiation, chemical carcinogens and diet. Therefore, the role of nutrition in the development of cancer is strongly supported by epidemiological studies in cancers of the digestive system [15]. In some studies, anti-proliferative and pro-apoptotic effects of *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* strains on various cancer cell lines have been demonstrated [16,17]. Studies have also shown that probiotic bacterial strains inhibit liver, bladder, and breast tumors in animal models with potential probiotic activities [17,18,19]. For example, *Lactobacillus reuteri* represents a probiotic species with potent anti-inflammatory and anti-proliferative effects that are naturally common in humans and animals [20,21].

Kahouli et al. [7] shows that *Lactobacillus fermentum* has a higher anti-proliferative effect against colon cancer cells compared to some other probiotic bacterial species (*L. acidophilus* and *L. rhamnosus*) whose anti-cancer effects are characterized by previous studies. It is also interesting to note that cancer cells are inhibited but normal cells are not inhibited by *L. fermentum* [7]. These effects are strongly related to the ability of *L. fermentum* to produce some

SCFAs. This bacterium has also been shown to produce antioxidant and anti-cancer compounds as an alternative biotherapeutic agent in the treatment of colon cancer [7].

Kahouli et al. [22] attempted to test whether *L. reuteri* bacteria could produce SCFAs to prevent colon cancer cells from multiplying. In this study, the potential production of SCFAs by probiotic *L. reuteri* was evaluated *in vitro* and compared with its anti-proliferative effect at the same time. Their findings demonstrated that, *L. reuteri* was an important effect in inhibiting colon cancer cell growth in connection with the production of SCFAs. Thus, it is suggested that *L. reuteri* has the ability to produce anti-carcinogenic compounds and that it has potential biotherapeutic effect in colon cancer [22].

Some probiotic bacteria produce SCFAs, especially propionate and acetate, by fermentation, which can inhibit human colon cancer cells through apoptosis [23]. In this process, bacterial culture supernatant or pure SCFAs increase reactive oxygen species (ROS) and lipid peroxidation (LPO). Then they decrease mitochondrial trans-membrane potential and accordingly change anti-apoptotic Bcl-2 activity, increase caspase-3 activity and induce degradation of the chromatin stability of the core [23,24,25,26,27]. In addition to this, butyrate, one of SCFAs, has been shown in previous studies to induce apoptosis in colon cancer cells but not in normal cells [28,29].

The aim of the present study was to determine the effect of SCFAs from *L. reuteri* and synthetically-added on the changes in human colon cancer cells (HT-29) by the evaluating cell viability, apoptosis and oxidative stress. Since the influence of SCFAs produced by *L. reuteri* on various aspects of colon cancer has not been investigated, we further purposed to study possible molecular mechanisms of SCFAs anti-cancer effects.

2. Material and Method

2.1. Cells

HT-29 (ATCC® HTB-38™) cell line was obtained from Uludag University. It is kept in the Central Laboratory of Bingöl University. *Lactobacillus reuteri* (ATCC®-23272) is obtained from ATCC and stored in the Laboratory of Molecular Biology and Genetics Department of Bingöl University.

2.2. Cell Culture

HT-29 cells were cultured in DMEM growth medium containing 10% FBS and 1% antibiotic at 5% CO₂, 37 °C for 2 or 3 days. Cells cultured for experiments were used when they reach a density of approximately 70-80%. *Lactobacillus reuteri* bacterial cells were grown in deMan, Rogosa and Sharpe (MRS) liquid growth medium at 37 °C by shaking the shaker at 140 RPM per day.

2.3. Preparation of Conditioned Medium from *L. Reuteri*

The experiments were modified from Kahouli et al. [22]. Bacteria to be used in the experiments were cultured 3 times and collected between 14-16 hours which is the late growth phase of passage 3. Bacteria in the amount of 1x10⁸ cfu/ml were determined by spectrophotometer (1 OD= 1x10⁹ cfu/ml) by centrifugation at 1000xg for 15 min at 4 °C and then the cells were washed twice with cold PBS. The centrifuged and washed cells were seeded directly into antibiotic-free and FBS-free DMEM at 1x10⁸ cfu/ml and incubated at 37 °C with shaking at 140 rpm for 4 hours. After the incubation, the DMEM medium was centrifuged

twice at 1000xg, 15 min, 4 °C, and the DMEM medium was filtered with sterile filters having a diameter of 0.2 µm-por. All sterilization procedures were completed and 10% FBS, 1% antibiotic were added to this conditioned medium. It is then stored at -80 °C for other uses by adjusting to pH 7 with 0.1 M NaOH and HCl and dividing in appropriate quantities.

2.4. Determination of SCFAs with HPLC/UV-Vis Detector

The standards for chromatographic separation of organic acids lactic acid, acetic acid, propionic acid and butyric acid were prepared from the main stocks of 1000 ppm as; 500, 250, 100, 50, 20, 10 and 5 ppm. Chromatographic separations were then performed using SIL-20A HT autosamplers, CTO-10AS column oven and SPD-20A UV-VIS detector using HPLC (LC-20AT, Shimadzu, Japan) system. For the chromatographic separation, Quiros et al. [30] method was modified and the isocratic system was set to mobile phase 1 mM perchloric acid, column flow rate 1 ml/min, injection volume 5 µl, column temperature 60 °C and detection wavelength 210 nm. Analysis was performed against standard graphs of 5, 10, 20, 50, 100, 250 and 500 ppm using ODS-3, 25 mm x 4.6 x 3 µm (GL Sciences) column. Quantity determinations of SCFAs in the CM were calculated by comparing the specific detection time of the samples with the mass of the standards. The quantities determined at this stage were prepared by synthetically adding to the normal medium for Designed Medium (DM).

2.5. Cell Viability Assay

HT-29 cells were cultured at 10-15000 cells per well in an 8-well plate and cell viability assay were initiated using a real-time instrument capable of icelligence (Acea Biosciences, USA). Then, CM and DM were added at specific concentrations and incubated in a 5% CO₂ incubator at 37 °C for 24 hours and the results were recorded. Effective doses were determined by determining appropriate inhibitory doses for CM and DM.

2.6. Experimental Grouping

Control group; HT-29 cells were treated only with DMEM medium for 24 hours. Conditioned medium (CM) group; HT-29 cells were treated with effective dose of conditioned DMEM medium (1:1 ratio) for 24 hours. Designed medium (DM) group; HT-29 cells were treated with effective dose of designed DMEM medium (1:1 ratio) for 24 hours.

2.7. ROS Assay

The ROS analysis was carried out using 2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate (DCFH-DA). HT-29 cells were treated as described in the experimental group, then the cells were collected by centrifugation. Then, 2 µM DCFH-DA for 1×10⁶ cells was added to each sample and incubated at 37 °C for 1 hour in the dark. Fluorescence intensity measurements at 485 excitation and 525 emission values were then performed using a spectrofluorometer [31]. The results of Relative Fluorescent Units (RFU) were calculated as percentage.

2.8. LPO Assay

LPO is based on the measurement of the amount of MDA (malondialdehyde) in the cell. Cells were taken after treatment as indicated in the experimental group and reacted with 250 µl of trichloroacetic acid (70% w/v) and 1 mL of

thiobarbituric acid (0.8% w/v) and kept in a 95 °C boiling water bath for 30 min. Then, it was suddenly placed on ice for 5 min and then centrifuged at 10000 RPM and then absorbance measurements of 532 nm were taken using an ELISA reader device to calculate the MDA levels of each sample [32]. The MDA levels of the samples were calculated using the standard curve and the measurement results were expressed in nmol/ml.

2.9. QRT-PCR Assay

The HT-29 cells were grown to 3-4x10⁶ in 25 cm² flasks and then treated as indicated in the experimental group. Cells were washed with cold PBS and isolated by centrifugation at 2500 RPM for 3 min. Total RNA isolation was then performed using a total RNA isolation kit. After the purity of the isolated RNA was measured by the nanodrop method (260/280 = 1.8-2.1); mRNAs in total RNA were transformed into cDNA by cDNA synthesis kit. QRT-PCR experiments were performed with primers suitable for Bax, Bcl-2, cytochrome c, caspase-3, caspase-9 and housekeeping gene beta actin, whose expression is expected to change in the apoptotic process (Table 1). The results are plotted according to the Ct (Cycle threshold) method using the 2^{-ΔΔCt} formula [33].

Table 1. The primer sequences of the apoptosis related genes used in the QRT-PCR (R: Reverse; F: Forward)

Gene	5'-3' Primer Sequences
Bax (F)	TGGAGCTGCAGAGGATGATTG
Bax (R)	CGGGGATTGATCAGACACGTAA
Bcl-2 (F)	TTTAATTGTATTTAGTTATGGCCT
Bcl-2 (R)	CAATAAACAATTCTGTTGACG
Cytchrome C (F)	AACAAAGGCATCATCTGGGGAG
Cytchrome C (R)	CACAGGTGAATCTTGCTTGGT
Caspase-9 (F)	ATTGTGAACATCTTCAATGG
Caspase -9 (R)	AGTAGGACACAAAGATGTCA
Caspase -3 (F)	TAGTTGCAATTGAATTAATTAGGA
Caspase -3 (R)	TAGAATACACAGTCTTAAGTGG
Beta Actin (F)	AAAGCGCCTTGGAGTGTGT
Beta Actin (R)	CATGGCTGGGGTGTGAAGG

2.10. Western Blotting Assay

HT-29 cells were grown to 3-4x10⁶ in 25 cm² flasks, treated as described in the experimental group, then washed with cold PBS and centrifuged to prepare for protein isolation. Cells were homogenized with the ratio of 1:5 (w/v) cold protein isolation kit (Abcam, UK). In order to prevent proteins from being degraded by protease activity, both protease inhibitor cocktail (PIC) and PMSF were used during homogenization and all treatments were carried out on ice. The homogenates were centrifuged at 14000 RPM for 20 min at +4 °C and the supernatants were taken up in microcentrifuge tubes. The amount of protein in each sample was determined using the Bradford method. All samples were then stored at -80 °C until western blot experiments were performed.

The protein lysates obtained from the cells were run on a gel of 12% concentration by SDS-PAGE (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis). Subsequently, the separated proteins were transferred to PVDF membrane and blocked with 5% BSA for 1 hour. Then, the membrane

were incubated for 3 hours via appropriate primer antibodies (Table 3.4) and washed with TBS-T (Tris Buffer Saline-Tween20 0.1%) as 5 times 5 min. After washing, the membrane was incubated with primer-appropriate secondary (Table 2) for 1.5 hours and washed with 5 times 5 min in TBS-T. The membrane was then incubated with ECL buffer (Abcam, UK) for approximately 3-4 min and the protein bands were fixed to the X-ray films with the developer. The relative level of protein bands were calculated the software program (Image Lab, Bio-Rad). The method used for the expression levels of each target protein; The target genes were normalized with the housekeeping gene beta actin and the percent change relative to the control.

Table 2. Usage characteristics of antibodies used in Western Blotting experiments

Antibodies	Antibody Usage Features
Bax (23 kDa)	Dilution: 1:500; Santa Cruz, sc-20067; Mouse monoclonal
Bcl-2 (26 kDa)	Dilution: 1:500; Santa Cruz, sc-7382; Mouse monoclonal
Cytochrome c (15 kDa)	Dilution: 1:500; Santa Cruz, sc-13156; Mouse monoclonal
Procaspase-9 (46 kDa)	Dilution: 1:500; Santa Cruz, sc-81663; Mouse monoclonal
Beta Actin (43 kDa)	Dilution: 1:500; Santa Cruz, sc-47778; Mouse monoclonal
Secondary	Dilution: 1:1000; Santa Cruz, sc-2005; Anti-Mouse HRP linked

2.11. Statistical Analysis

All results have been repeated at least three times. Statistical analysis was performed with GraphPad Prism 5.01 software and comparable data sets were evaluated by the one-way ANOVA Newman-Keuls Post-Hoc Test; $p < 0.05$ was considered significant.

3. Results

3.1. Amounts of SCFAs in CM

The presence and amounts of some short chain fatty acids in the conditioned DMEM medium were determined by HPLC/UV-Vis Detector. Standard graphics and equations were prepared for each fatty acid by standard graphs of 5, 10, 20, 50, 100, 250 and 500 ppm. Table 3 shows the amounts and retention times of lactic acid (2.289 $\mu\text{L} / \text{mL}$), acetic acid (0.937 $\mu\text{L} / \text{mL}$), propionic acid (0.62 $\mu\text{L} / \text{mL}$) and butyric acid (0.112 $\mu\text{L} / \text{mL}$) in CM. The 4 hour incubation of *L. reuteri* bacteria in DMEM resulted in the highest lactic acid production, but at least the production of butyric acid (Table 3).

Table 3. Amounts of the constituents analysed in the conditioned DMEM medium

Constituents	$\mu\text{l/ml}$	Retention Time
Lactic acid	2.289	6.83
Acetic acid	0.937	6.60
Propionic acid	0.682	16.62
Butyric acid	0.112	10.21

3.2. Effects of SCFAs on Cell Viability

We investigated the effects of some SCFAs from the secondary metabolites from the *L. reuteri* on the viability of

HT-29 colon cancer cells. As seen in Figure 1, the 1:1 ratio of CM compared with the cells in the control group significantly reduced the proliferation of HT-29 cells. Similar to this result, DM significantly decreased cell viability in HT-29 cells. In view of these results, it is observed that some SCFAs obtained from *L. reuteri* bacteria are effective in decreasing the amount of HT-29 colon cancer cells.

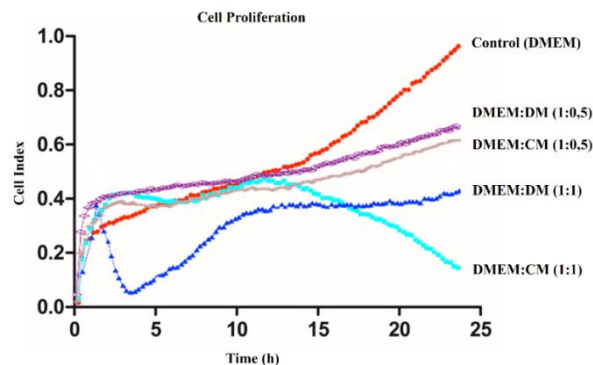


Figure 1. Effect of SCFAs on cell proliferation in HT-29 colon cancer cell. Control; HT-29 cells were treated only with DMEM medium for 24 hours. CM (Conditioned Medium); HT-29 cells were treated for 24 hours with the effective dose (1:1 or 1:0.5) of CM. DM (Designed Medium); HT-29 cells were treated for 24 hours with the effective dose (1:1 or 1:0.5) of DM

3.3. Effects of SCFAs on ROS

To determine whether SCFAs would increase ROS production in HT-29 colon cancer cells, we determined the ROS density in the control and CM and DM-added cells. As seen in Figure 2, ROS production was significantly increased in CM-added cells compared to control ($p < 0.001$), but DM-added cells also showed a significant increase compared to control. However, the increase in the amount of ROS was observed to be greater in CM-added cells than in DM-added cells ($p < 0.001$).

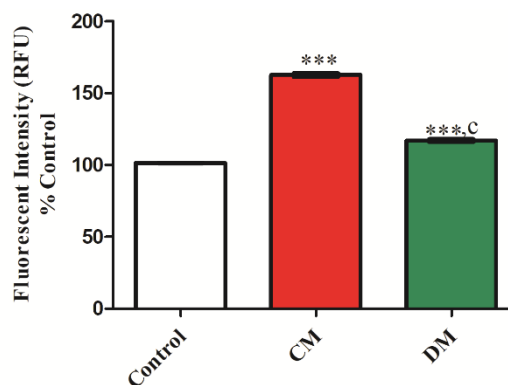


Figure 2. Effect of SCFAs on ROS production in HT-29 colon cancer cell. Cells were incubated as described in the experimental group. As seen in the graph, the ROS production was significantly increased ($p < 0.001$) in the cells added to the CM compared to the control, and the DM added cells also showed a significant increase compared to the control ($p < 0.001$). However, the increase in the amount of ROS was observed to be more frequent in CM added cells than in DM added cells ($p < 0.001$). Data were calculated with mean \pm SEM. (N: 6), *** $p < 0.001$ Control vs CM, $^c p < 0.001$ CM vs DM. CM (Conditioned Medium), DM (Designed Medium)

3.4. Effects of SCFAs on LPO

One of the widely used biological markers for LPO assessment is MDA. The MDA density in CM and DM treated cells was measured to determine whether SCFAs that significantly increased ROS production could increase MDA production in HT-29 colon cancer cells. As seen in Figure 3, MDA concentration was significantly increased in CM and DM-added cells compared to control ($p < 0.001$). However, CM-induced MDA levels were significantly increased compared to DM-induced cells ($p < 0.001$).

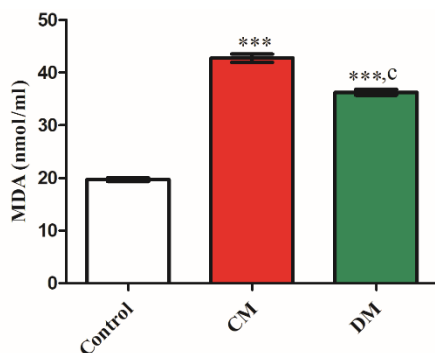


Figure 3. Effect of SCFAs on LPO accumulation in HT-29 colon cancer cell. Cells were incubated as described in the experimental group. As seen in the graph, MDA (LPO is summarized as MDA in the graph) was significantly increased ($p < 0.001$) in the cells added to the CM compared to the control, and DM added cells also showed a significant increase compared to the control ($p < 0.001$). However, the

increase in the amount of MDA was observed to be greater in CM added cells than in DM added cells ($p < 0.001$). Data were calculated with mean \pm SEM. (N: 6), *** $p < 0.001$ Control vs CM, ^c $p < 0.001$ CM vs DM. CM (Conditioned Medium), DM (Designed Medium)

3.5. Effects of SCFAs on Apoptosis Associated mRNA Expression Levels

We examined whether short chain fatty acids can cause any change in apoptosis-related Bcl-2 family. Bax, Bcl-2, cytochrome c, caspase-9 and caspase-3 gene expression levels were examined to determine if SCFAs could alter mRNA of these apoptotic enzymes levels in HT-29 cells. The expression of the apoptotic Bax gene levels significantly increased compared to the control in both CM and DM added cells (Figure 4.A). Expression levels of the anti-apoptotic Bcl-2 gene were significantly decreased in the samples added with both CM and DM compared to the control (Fig. 4.B). In addition, the Bax/Bcl-2 gene expression ratio was calculated assuming that the calculation of the Bax/Bcl-2 gene expression ratio is more important than the expression of the Bax gene alone or the expression of the Bcl-2 gene [34]. In the calculations, the ratio of Bax/Bcl-2 gene expression was markedly increased in HT-29 cells incubated with both CM and DM (Figure 4.C).

In addition, in the apoptotic cytochrome c gene expression, SCFAs caused a significant increase compared to the control group (Figure 4.D). Furthermore, gene expression levels of apoptotic caspase-9 (Figure 4.E) and caspase-3 (Figure 4.F) enzymes were significantly increased in CM and DM treated samples compared to control.

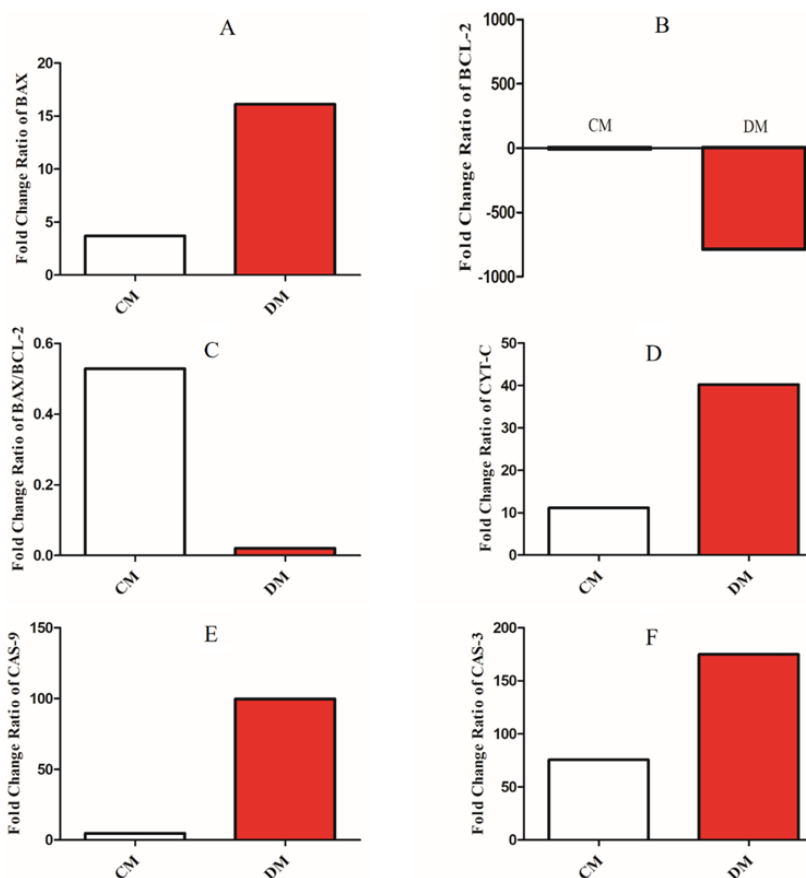


Figure 4. Effects of SCFAs on apoptosis-related gene expression level in HT-29 colon cancer cell. Cells were incubated as described in the experimental group. (A) Pro-apoptotic Bax, (B) anti-apoptotic Bcl-2, (C) Bax/Bcl-2 ratio, (D) cytochrome c, (E) caspase-9 and (F) caspase-3 gene expression rates were measured by QRT-PCR. CM (Conditioned Medium), DM (Designed Medium)

3.6. Effect of SCFAs on Expression Levels of Apoptosis-Related Proteins

We focused on the expression of apoptotic Bax and anti-apoptotic Bcl-2 proteins (Figure 5.A) to examine the molecular mechanisms of the apoptotic effects of SCFAs in detail. The expression of the Bax protein was not significantly altered in both CM and DM-added cells compared to the control (Figure 5.BI). The amount of Bcl-2 protein expression was significantly decreased in both the CM and DM cell groups compared to the control (Figure 5.BII). In addition, the calculation of the Bax/Bcl-2 protein expression ratio is more important than the expression of only the Bax protein or only the Bcl-2 protein [34], since the increase of ratio causes the release of cytochrome c and

hence the induction of apoptosis. In the computations performed, the Bax/Bcl-2 protein expression ratio in the HT-29 cells incubated with both CM and DM markedly increased (Figure 5.BIII). In addition, SCFAs in CM and DM caused a significant increase in apoptosis-inducing cytochrome c protein expression compared to the control group (Figure 5.BIV).

We also examined the expression of the apoptotic procaspase-9 enzyme. The level of protein expression of procaspase-9 showed a marked decrease when compared with control in CM and DM-treated cells (Figure 5.BV), meaning that the decreased level of procaspase-9 elevated in the active caspase-9 level. These results provide new evidence that SCFAs can play an apoptotic role in HT-29 colon cancer cells.

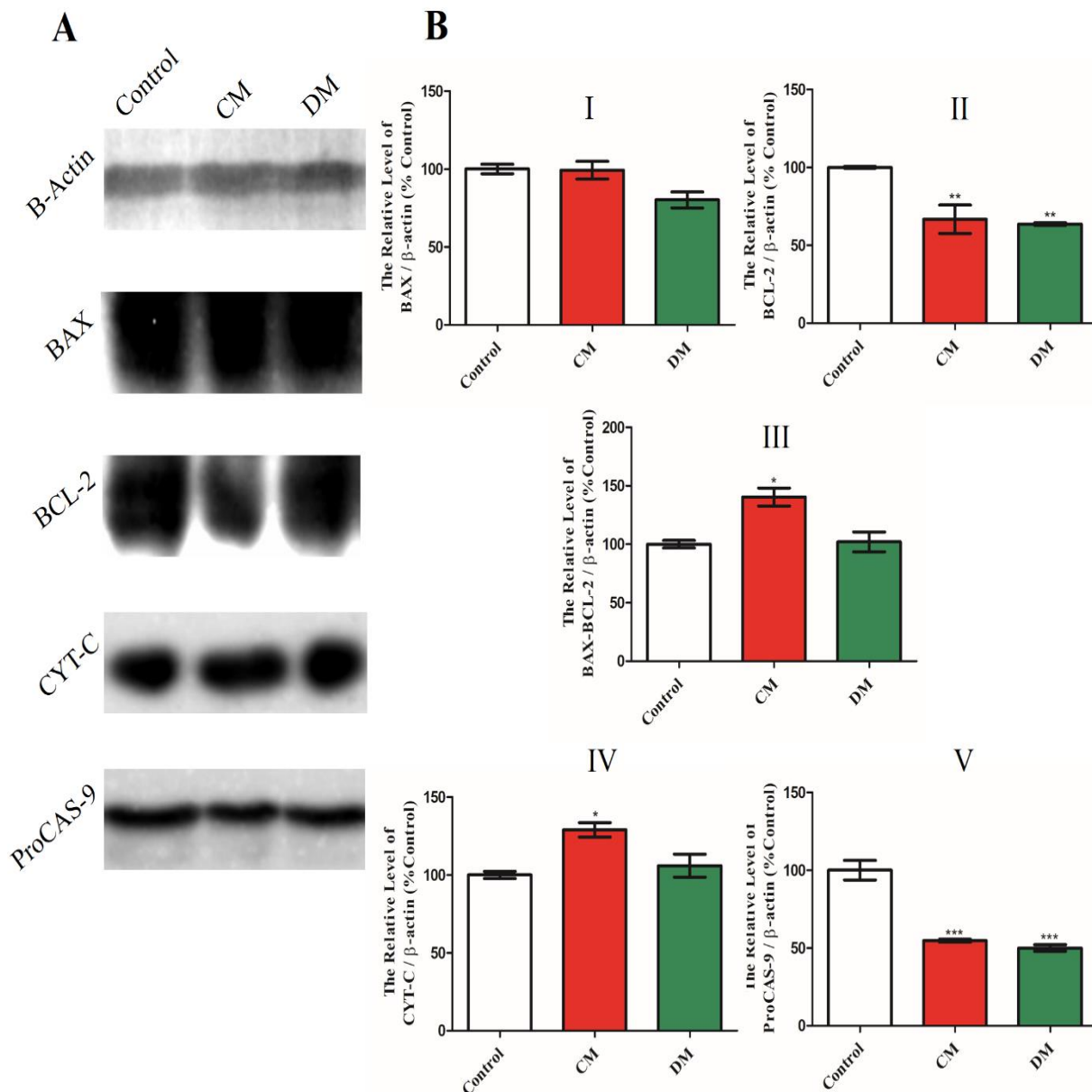


Figure 5. The effects of SCFAs on the expression levels of apoptosis related proteins in the HT-29 colon cancer cell. Cells were incubated as described in the experimental group. (A) Western blot analysis of Bax (23 kDa), Bcl-2 (26 kDa), cytochrome c (15 kDa) and procaspase-9 (46 kDa) protein levels expression. B-Actin (43 kDa) was used as loading control. (B) Incubation of HT-29 cells with CM increased the ratio of Bax/Bcl-2 and cytochrome c protein, thereby reducing the amount of procaspase-9. (I) Pro-apoptotic Bax, (II) anti-apoptotic Bcl-2, (III) Bax/Bcl-2 ratio, (IV) cytochrome c and (V) procaspase-9 protein expression ratios were measured using the Graphpad analysis program. Data are presented as mean \pm SEM (n: 3). *p <0.05 Control vs CM, **p <0.01 Control vs CM, ***p <0.001 Control vs CM. CYT-C = cytochrome c, ProCASP-9 = procaspase-9). CM (Conditioned Medium), DM (Designed Medium)

4. Discussion

Cytotoxicity caused by SCFAs from different species of *Lactobacillus* has been implicated in the cancer treatment, however, the direct impacts of Synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* on cancer cells and the mechanism by which it might induce apoptosis-related cytotoxicity have not been clarified yet. In the current study, we investigated the pro-oxidant activity of SCFAs from *Lactobacillus reuteri* in HT-29 colon cancer cells, which increased the ROS production and MDA as a marker of LPO.

Previous studies have represented the effectiveness of SCFAs that inhibits cancer cells proliferation [35], our findings which have also indicated anti-cancer effects of synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* in HT-29 cells. Studies on cell viability show that the SCFAs regulate cell proliferation *in vitro* and *in vivo* in gastrointestinal tissue [35]. It has been noted that consumption of dose-dependent SCFAs induces levels of genes which were related to cell proliferation and the expression levels of cyclin B1, cyclin D1, cyclin E1, CDK1, CDK2, CDK4 and CDK6 genes were increased in the medium-feeding group [35]. Based on this result, the SCFAs diet can regulate the expression of genes that control cell proliferation [35]. Inhibition of cancer cells was demonstrated in studies with human-derived probiotic bacteria such as *Propionibacterium pentosaceus*, *Lactobacillus salivarius*, which are thought to have an alternative biotherapeutic potential for colon cancer [36]. Proliferative inhibition mechanisms of colon cancer cells suggest that probiotic bacteria can directly attach to colon cancer cells, or produce some SCFAs, especially butyric and propionic acids, can trigger the anti-cancer feature by acting synergistically [36]. All of them could suggest that SCFAs are clearly safe to inhibit tumorigenesis progression.

A number of studies demonstrated that the increase in ROS is usually observed in the progression of apoptosis, and ROS production may be a sign of apoptosis. It is known that many anticancer drugs and natural compounds increase the ROS level because they induce apoptosis in cancer cells [37,38]. ROS has high chemical activity and plays important roles in regulating apoptosis through cell proliferation [39]. However, antioxidants generally inhibit cell damage under normal conditions [40]. However, an excessive increase in the amount of ROS induced by different pro-oxidants leads to an oxidative stress, leading to apoptosis, overcoming the clearing activity of the cellular antioxidant defense system [39]. The increase in ROS level is a common biochemical characteristic observed in cancer cells. ROS can react with unsaturated fatty acids in cell membranes to induce LPO [37].

Present study clearly showed that treatment of HT-29 colon cancer cells with synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* significantly decreased cell viability and triggered MDA and ROS productions. Previous study has also revealed that *Lactobacillus* is a potent inducer of endogenous ROS production and ROS-dependent cell proliferation in fruit juice and mouse intestines [41]. In addition, it suggests that ROS production from *Lactobacillus* and cell proliferation are linked the enzyme Nox1 (NADPH oxidase 1), which is functional in intestinal epithelial cells. In germ-free animal models ROS production has not occurred and the growth of suppressed epithelial cells is associated with this condition. This result suggests that bacterial activation of an enzyme producing ROS in enterocytes affects cell proliferation [41]. It might be suggested that increase of SCFAs-induced cell death is occurred by the raise of intracellular ROS productions. SCFAs produced by fermentations of probiotic bacteria

may kill human colon cancer cells as a result of apoptosis [23]. This is achieved by increasing ROS and LPO levels [37]. Therefore, SCFAs led to reducing mitochondrial trans-membrane potential, altering anti-apoptotic Bcl-2 activity, enhancing caspase-3 activity and impairing chromatin stability in the nucleus [23,24,25,26]. These findings together with our results strongly put forward that the anti-cancer ability of synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* has main responsibility to increase ROS generation and oxidative stress for induction of apoptosis.

Herein, we assessed mechanisms by which synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* can be effective to induce apoptosis in HT-29 cells. The mitochondrial (intrinsic) pathway is one of the most important mechanisms to promote apoptosis. In the intrinsic pathway of the apoptosis of the cells, increased permeability of the mitochondrial membrane structure is observed and as a result, the amount of cytochrome c in the cytoplasm can increase [42]. In the regulation of apoptosis by the intrinsic pathway, there are closely related genes and proteins. One of these is anti-apoptotic Bcl-2, which protects cells against apoptosis by inhibiting the cytochrome c increase in its cytoplasm, while another is Bax and stimulates apoptosis as a pro-apoptotic member [43]. The permeability of mitochondria to cytochrome c varies with the translocations of Bcl-2 and Bax proteins found in mitochondrial pores [34,44]. Cytochrome c reacted with Apaf-1 in the cytoplasm leads to the activation of procaspase-9 and activated caspase-9 also activates procaspase-3 [42,45].

In the present study, synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* induced the decrease of Bcl-2 expression levels. Decline in expression level of Bcl-2 also led to an enhancement on Bax/Bcl-2 expression ratio that have crucial role to decide sensibility of cells to apoptosis [34]. Furthermore, we suggested that the increase of Bax/Bcl-2 ratio resulted in a change on the expression level of cytochrome c which was increased by SCFAs treatment. We put forward that treatment with SCFAs increased the expression level of caspase-3. The balance of the Bax/Bcl-2 ratio and the induction of caspase-3 are important for the cell to survive or die in intrinsic pathway [34].

We further found that the transcription level of caspase-9 and -3 were up-regulated by synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* induction. Gui and Shen [35] demonstrated that SCFAs control cell apoptosis both *in vitro* and *in vivo*. Expression levels of apoptotic genes (caspase-3, caspase-8, caspase-9, p53 and Bax) and expression levels of Bax/Bcl-2 ratio in the medium-feeding group of SCFAs were significantly increased in regulating mRNA levels of genes involved in cell apoptosis. Therefore, the SCFAs diet consumed in the medium level induces apoptosis [35]. In another study, apoptosis induction is tested in apoptosis resistant colon cancer cell (Caco-2) by an anti-tumor agent in butyrate from SCFAs [46]. Butyrate reduced anti-apoptotic Bcl-XL protein expression while enhancing pro-apoptotic Bak protein expression. This resulted in the release of cytochrome c from the mitochondria to cytoplasm and the activation of procaspase-9, -3 and -1 respectively and the formation of active caspase cascades [46]. It was shown that the butyrate from SCFAs induces apoptosis in the Caco-2 cell line as a result of caspase-3 and caspase-1 activation [46]. Therefore, it can be suggested that synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* cause apoptosis via inducing of intrinsic apoptotic pathway. According to previous findings, the induction of cancer cells with butyrate, a fermentation product in the colon during apoptosis, is considered to be an important mechanism for protection against colorectal cancer. An important effect of butyrate is to inhibit histone deacetylase (which inhibits chromatin relaxation and epigenetically

leads to the suppression of apoptotic gene expression), while butyrate may induce apoptosis by releasing specific cell death genes by inhibiting this enzyme [47]. It has been shown that butyrate can induce apoptosis in colorectal cancer cells, leading to conversion of procaspase-3 to active caspase-3 [47]. Moreover, it has been shown in previous studies that butyrate, which is from SCFAs, causes apoptosis in colon cancer cells but not in apoptosis in normal cells [28,29,48]. Therefore, the anti-cancer activity of synthetic SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* can be varied in relation to the content.

In summary, we clearly found that, synthetics SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* induce oxidative damage in HT-29 cells via increasing ROS and LPO production. Additionally, Bax/Bcl-2 ratio and the expression level of caspase-9 and -3, which are linked with the intrinsic pathway of apoptosis were also increased. We demonstrated that synthetics SCFAs and SCFAs from *L. reuteri* induce over-producing of ROS, LPO and finally apoptosis that led to cytotoxicity in HT-29 cells. As a novelty of our study, it was first time represented that SCFAs from *L. reuteri*-induced oxidative stress and apoptosis in HT-29 cells.

Conflict of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest.

Funding

Studies were supported by Bingöl University (Project No: FEF.4.16.002).

References

- [1] Borinstein S.C., Conerly M., Dzieciatkowski S., Biswas S., Washington M.K., Trobridge P., Henikoff S., Grady W.M., Aberrant DNA Methylation Occurs in Colon Neoplasms Arising in the Azoxymethane Colon Cancer Model, *Molecular Carcinogenesis*, 49, 94-103, 2010.
- [2] Tuynman J.B., Peppelenbosch M.P., Richel D.J., Cox-2 Inhibition as a Tool to Treat and Prevent Colorectal Cancer, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 52, 81-101, 2004.
- [3] Bogaert J., Prenen H., Molecular genetics of colorectal cancer, *Ann Gastroenterol*, 27 (1), 9-14, 2014.
- [4] Guessous I., Dash C., Lapin P., Doroshenk M., Smith R.A., Klabunde C.N., Colorectal Cancer Screening Barriers and Facilitators in Older Persons, *Preventive Medicine*, 50, 3-10, 2010.
- [5] Lakritz J.R., Poutahidis T., Levkovich T., Varian B.J., Ibrahim Y.M., Chatzigiagos A., Mirabal S., Alm E.J., Erdman S.E., Beneficial bacteria stimulate host immune cells to counteract dietary and genetic predisposition to mammary cancer in mice, *Int. J. Cancer*, 135, 529-540, 2014.
- [6] Fuller R., Probiotics in man and animals, *The Journal of Applied Bacteriology*, 66 (5), 365-378, 1989.
- [7] Kahouli I., Malhotra M., Alaouijamali M., Prakash S., In-Vitro Characterization of the Anti-Cancer Activity of the Probiotic Bacterium *Lactobacillus Fermentum* NCIMB 5221 and Potential against Colorectal Cancer, *Journal of Cancer Science & Therapy*, 07 (07), 224-235, 2015.
- [8] Gianotti L., Morelli L., Galbiati F., Rocchetti S., Coppola S., Beneduce A., Braga M., A randomized double-blind trial on perioperative administration of probiotics in colorectal cancer patients, *World Journal of Gastroenterology*, 16 (2), 167-175, 2010.
- [9] Liu Z., Qin H., Yang Z., Xia Y., Liu W., Yang J., Zheng Q., Randomised clinical trial: The effects of perioperative probiotic treatment on barrier function and post-operative infectious complications in colorectal cancer surgery - A double-blind study, *Alimentary Pharmacology and Therapeutics*, 33 (1), 50-63, 2011.
- [10] Kahouli I., Tomaro-Duchesneau C., Prakash S., Probiotics in colorectal cancer (CRC) with emphasis on mechanisms of action and current perspectives, *Journal of Medical Microbiology*, 62 (8), 1107-23, 2013.
- [11] Garagnani P., Pirazzini C., Franceschi C., Colorectal Cancer Microenvironment: Among Nutrition, Gut Microbiota, Inflammation and Epigenetics, *Current Pharmaceutical Design*, 19, 765-778, 2013.
- [12] Besten G.D., Eunen K.V., Groen A.K., Venema K., Reijngoud D.J., Bakker B.M., The role of short-chain fatty acids in the interplay between diet, gut microbiota, and host energy metabolism, *J Lipid Res.*, 9, 2325-2340, 2013.
- [13] VanZanten G.C., Knudsen A., Røytiö H., Forssten S., Lawther M., Blennow A., Lahtinen S.J., Jakobsen M., Svensson B., Jespersen L., The effect of selected synbiotics on microbial composition and short chain fatty acid production in a model system of the human colon, *PLoS One*, 7 (10), 1-11, 2012.
- [14] Noverr M.C., Huffuagle G.B., Rationale of *Candida albicans* morphogenesis by fatty acid metabolites, *Infection and immunity*, 72, 6206-6210, 2004.
- [15] Willett W.C., Diet and Cancer, *The Oncologist*, 5 (5), 393-404, 2000.
- [16] Fichera G.A., Giese G., Non-immunologically-mediated cytotoxicity of *Lactobacillus casei* and its derivative peptidoglycan against tumor cell lines, *Cancer Letters*, 85 (1), 93-103, 1994.
- [17] Biffi A., Coradini D., Larsen R., Riva L., Di Fronzo G., Antiproliferative effect of fermented milk on the growth of a human breast cancer cell line, *Nutrition and Cancer*, 28 (1), 93-99, 1997.
- [18] Reddy B.S., Rivenson A., Inhibitory Effect of *Bifidobacterium longum* on Colon, Mammary, and Liver Carcinogenesis Induced by 2-Amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline, a Food Mutagen, *Cancer Research*, 53, 3914-3418, 1993.
- [19] Aso Y., Akaza H., Kotake T., Tsukamoto T., Imai K., Naito S., Preventive effect of a *Lactobacillus casei* preparation on the recurrence of superficial bladder cancer in a double-blind trial, *The BLP Study Group European Urology*, 27 (2), 104-9, 1995.
- [20] Reuter G., The *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* microflora of the human intestine: composition and succession, *Current Issues in Intestinal Microbiology*, 2 (2), 43-53, 2001.
- [21] Ma D., Forsythe P., Bienenstock J., Live *Lactobacillus reuteri* Is Essential for the Inhibitory Effect on Tumor Necrosis Factor Alpha-Induced Interleukin-8 Expression, *Infection and Immunity*, 72 (9), 5308-5314, 2004.
- [22] Kahouli I., Malhotra M., Tomaro-Duchesneau C., Saha S., Marinescu D., Rodes L., Prakash S., Screening and In-Vitro Analysis of *Lactobacillus reuteri* Strains for Short Chain Fatty Acids Production, Stability and Therapeutic Potentials in Colorectal Cancer, *Bioequivalence & Bioavailability*, 7 (1), 39-50, 2015.
- [23] Jan G., Belzacq A.S., Haouzi D., Rouault A., Metivier D., Kroemer G., Brenner C., *Propionibacteria* induce apoptosis of colorectal

- carcinoma cells via short-chain fatty acids acting on mitochondria, *Cell Death Differ*, 9 (2), 179–188, 2002.
- [24] Zoratti M., Szabb I., The mitochondrial permeability transition, 1241, 139–176, 1995.
- [25] Marzo I., Brenner C., Zamzami N., Susin S.A., Beutner G., Brdiczka D., Kroemer G., The permeability transition pore complex: a target for apoptosis regulation by caspases and bcl-2-related proteins, *J Exp Med*, 187 (8), 1261–1271, 1998.
- [26] Decaudin D., Marzo I., Brenner C., Kroemer G., Mitochondria in chemotherapy-induced apoptosis: A prospective novel target of cancer therapy, *International Journal of Oncology*, 1998.
- [27] Hofmanová J., Straková N., Vaculová A.H., Tylichová Z., Šafaříková B., Skender B., Kozubík A., Interaction of Dietary Fatty Acids with Tumour Necrosis Factor Family Cytokines during Colon Inflammation and Cancer, *Mediators of Inflammation*, 1-17, 2014.
- [28] Hague A., Elder D.J., Hicks D.J., Paraskeva C., Apoptosis in colorectal tumour cells: induction by the short chain fatty acids butyrate, propionate and acetate and by the bile salt deoxycholate, *International Journal of Cancer*, 60 (3), 400–406, 1995.
- [29] Hague A., Singh B., Paraskeva C., Butyrate acts as a survival factor for colonic epithelial cells: Further fuel for the in vivo versus in vitro debate, *Gastroenterology*, 112 (3), 1036–1040, 1997.
- [30] Quiros A.R.B., Arias M.F., Hernández J.L., A screening method for the determination of ascorbic acid in fruit juices and soft drinks, *Food Chemistry*, 116 (2), 509–512, 2009.
- [31] Shen H.M., Shi C.Y., Shen Y., Ong C.N., Detection of elevated reactive oxygen species level in cultured rat hepatocytes treated with aflatoxin B1, *Free Radic. Biol. Med.*, 21 (2), 139–146, 1996.
- [32] Smith M.T., Thor H., Hartzell P., Orrenius S., The measurement of lipid peroxidation in isolated hepatocytes, *Biochem. Pharmacol.*, 31 (1), 19–26, 1982.
- [33] Yuan J.S., Reed A., Chen F., Stewart C.N., Statistical analysis of real-time PCR data, *BMC Bioinf.*, 7 85, 2006.
- [34] Reed J.C., Double identity for proteins of the Bcl-2 family, *Nature*, 387, 773–776, 1997.
- [35] Gui H., Shen Z., Concentrate diet modulation of ruminal genes involved in cell proliferation and apoptosis is related to combined effects of short-chain fatty acid and pH in rumen of goats, *Journal of Dairy Science*, 99 (8), 6627–6638, 2016.
- [36] Thirabunyanon M., Hongwittayakorn P., Potential probiotic lactic acid bacteria of human origin induce antiproliferation of colon cancer cells via synergic actions in adhesion to cancer cells and short-chain fatty acid bioproduction, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 169, 511–525, 2013.
- [37] Barrera G., Oxidative Stress and Lipid Peroxidation Products in Cancer Progression and Therapy, *ISRN Oncology*, 1-21, 2012.
- [38] Jeong C.H., Joo S.H., Downregulation of Reactive Oxygen Species in Apoptosis, *J Cancer Prev.*, 21 (1), 13–20, 2016.
- [39] Darendelioglu E., Tartik M., Aykutoglu G., Baydas G., Turkish propolis protects human endothelial cells in vitro from homocysteine-induced apoptosis, *Acta Histochemica*, 118, 369–76, 2016.
- [40] Simon H.U., Haj-Yehia A., Levi-Schaffer F., Role of reactive oxygen species (ROS) in apoptosis induction, *Apoptosis*, 5, 415–418, 2000.
- [41] Jones R.M., Luo L., Ardita C.S., Richardson A.N., Kwon Y.M., Mercante J.W., Alam A., Gates C.L., Wu H., Swanson P.A., Lambeth J.D., Denning P.W., Neish A.S., Symbiotic lactobacilli stimulate gut epithelial proliferation via Nox-mediated generation of reactive oxygen species, *EMBO J.*, 32 (23), 3017–3028, 2013.
- [42] Kim A.D., Han X., Piao M.J., Hewage S.R., Hyun C.L., Cho S.J., Hyun J.W., Esculetin induces death of human colon cancer cells via the reactive oxygen species-mediated mitochondrial apoptosis pathway, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 9 (12), 113257, 2015.
- [43] Shabnam M.S., Srinivasan R., Wali A., Majumdar S., Joshi K., Behera D., Expression of p53 protein and the apoptotic regulatory molecules Bcl-2, Bcl-XL, and Bax in locally advanced squamous cell carcinoma of the lung, *Lung Cancer*, 45 (2), 181–188, 2004.
- [44] Jurgensmeier J.M., Xie Z., Deveraux Q., Ellerby L., Bredesen D., Reed J.C., Bax directly induces release of cytochrome c from isolated mitochondria, *Proceedings of the National Academy of Science*, 95, 4997–5002, 1998.
- [45] Ashkenazi A., Fairbrother W.J., Levenson J.D., Souers A.J., From basic apoptosis discoveries to advanced selective BCL-2 family inhibitors, *Nature Reviews Drug Discovery*, 16, 273–284, 2017.
- [46] Rummel F.M., Schwartz S., Seidman E.G., Dionne S., Levy E., Lentze M.J., Butyrate induced Caco-2 cell apoptosis is mediated via the mitochondrial pathway, *Gut*, 52, 94–100, 2003.
- [47] Medina V., Edmonds B., Young G.P., James R., Appleton S., Zalewski P.D., Induction of Caspase-3 Protease Activity and Apoptosis by Butyrate and Trichostatin A (Inhibitors of Histone Deacetylase): Dependence on Protein Synthesis and Synergy with a Mitochondrial Cytochrome c-dependent Pathway, *Cancer Research*, 57, 3697–3707, 1997.
- [48] Lim S.H., Song K.S., Lee J., Butyrate and Propionate, Short Chain Fatty Acids, Attenuate Myocardial Damages by Inhibition of Apoptosis in a Rat Model of Ischemia-reperfusion, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 53 (5), 570–577, 2010.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Toryum ve uranyumun nötron yakalama ve eksitasyon fonksiyonlarının hesaplanması ve deneysel veriler ile kıyası

İskender DEMİRKOL*

Özet

Bu çalışmada nükleer reaksiyon modelleri sınıflandırılarak ^{232}Th ve ^{233}U çekirdekler için düşük gelme enerjilerinde nötron yakalama ve eksiton (n, xn) reaksiyon tesir kesitlerine ait nötron yayınlanma spektrumları hesaplanmıştır. Hesaplamalar geometri bağımlı hibrid model, exciton model ve cascade exciton model, optik model ve multistep istatistiksel model kullanılarak yapılmıştır. Deneysel data Uluslararası Atom Enerjisi Kurumunun ENDF/B kütüphanelerinden temin edilmiştir. Deneysel data ile teorik hesaplamalar sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hızlandırıcı kaynaklı sistem, enerji yükseltici, radyoaktif atık, toryum

Calculation of neutron capture and excitation functions of thorium and uranium and comparison with experimental data

Abstract

This research was conducted to determine the most optimum sowing date of common and Narbonne vetch at the ecological conditions of Bingöl in 2015. The study was arranged in a completely randomized block design in split plots and it was conducted with two common vetch, two Narbonne vetch and three sowing date. In the study; plant height, green herbage yield, dry herbage yield, seed yield, straw yield, thousand grain weight, crude protein ratio, acid detergent fiber (ADF) and neutral detergent fiber (NDF) characteristics were investigated. According to the results, the highest values were obtained from early sowing dates. Therefore, it was concluded that the best optimum sowing date for Bingöl could be April.

Keywords: Accelerator driven system, energy amplifier, radioactive waste, thorium

1. Giriş

Dünya enerji tüketiminin giderek artması ile mevcut enerji kaynakları azalmakta ve işletimde olan mevcut reaktörler büyük miktarda radyoaktif atık oluşturmaktadır. Bu problemler ile karşılaşan Dünya ülkeleri alternatif enerji üretimi ve atıkların ortadan kaldırılması için büyük Ar-Ge çalışmaları yürütmektedirler. Günümüzdeki nükleer enerji üretimi daha ziyade hafif su reaktörleri teknolojisine dayalıdır. Bu reaktörler yakıt olarak az zenginleştirilmiş ^{235}U kullanılmaktadır. Bu izotop, tabii uranyumun ancak %0,7 kadarını oluşturmaktadır. Tabii uranyum içinde bulunan diğer izotop %99,3 oranında ^{238}U dir. Mevcut reaktörler uranyum yakıtının ancak %1 kadarını değerlendirip %99 kadarını kullanılmayan radyoaktif atık olarak geride bırakırlar. Hafif su reaktör teknolojisinin yaygın oluşu ve nükleer enerjinin dünya enerji üretiminde giderek artması; nükleer yakıt üretimi için başka alternatif kaynakların aranmasını zorunlu hale getirmektedir.

1990'ların başından beri Uluslararası Bilim Komitesi tarafından (Accelerator Driven System, Hızlandırıcı

Kaynaklı Sistem) ADS, yüksek seviyedeki nükleer atık sorununu çözmek için geliştirilebilecek bir sistem olarak dikkate alınmaya başlandı ve birçok temel araştırma programları başlatıldı. Bu araştırma programları mümkün olabilecek alternatiflerin ve bununla ilgili teknolojik konuların araştırılması ve tanımlanmasına ışık tutmaktadır. C. Rubbia ve ekibi tarafından tasarlanan, son derece güvenli olan ADS reaktörü dikkat çekmiştir. Nobel Ödülü sahibi Prof. Dr. C. Rubbia'nın önderliğinde bir ekip yoğun akıllı bir proton hızlandırıcısına dayalı toryuma dayalı yeni bir nükleer reaktör tipi önerdiler [1]. Yeni reaktörün yapısı geleneksel reaktörlerden oldukça farklıdır. Bu reaktörün en önemli özelliği nükleer sürecin tam kontrollü olmasıdır. Yakıt çevrim sorunu nedeniyle, bugün için toryumla çalışan ticari ölçekli santraller bulunmamakla birlikte, bu santrallerin prototipleri ABD, İngiltere, Almanya, Hindistan ve Japonya'da bulunmaktadır [2-4]. Avrupa'da yapılan çalışmalar özellikle İtalya'da ve CERN'de Enerji Yükseltici kullanılarak atıkların dönüştürülmesi ve bu sırada enerji üretimini içeren alanlarda çalışmalar yapılmaktadır [5-9].

Yüksek enerjilerde spallasyon nötron kaynağı ile enerji yükseltici sistemi arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır ve bu ilişkiden dolayı üretilen nötron sayısı anahtar

¹ Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: idemirkol@bingol.edu.tr

parametredir. Burada nötron üretilecek hedefin seçimi ve bu nötronların toryum numunesinde oluşturacağı nükleer süreçlerin incelenmesi çalışılacak iki önemli konu olarak gösterilebilir. Enerji yükseltici sistemi yüksek enerjili proton demeti altında çalıştığı için hedef çekirdeğin nükleonik karakteristiklerinin extra çalışmalarını gerektirmektedir. Özellikle de atık ürün çekirdek verimleri önemlidir. Hedef materyalden çıkan nötronların enerji spektrumu, nötron ürünü ve proton ile bombardıman edildiği zaman hedef içinde depo edilen enerji gibi detaylı bilgilere enerji yükseltici sisteminde gerek duyulmaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada ^{232}Th ve ^{233}U gibi aktinidler ele alınarak üzerlerine düşük gelme enerjilerinde nötronlar gönderilerek (n,gama) ve (n,xn) reaksiyon tesir kesitlerine ait nötron yayınlanma spektrumları hesaplanmıştır. Hesaplamalar geometri bağımlı hibrid model, exciton model ve cascade exciton model, optik model ve multistep istatistiksel model kullanılarak yapılmıştır. Hesaplama sonucunda elde edilen veriler Uluslararası Atom Enerjisi Kurumunun ENDF/B kütüphanesinden temin edilen deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

2.1. Nükleer Modeller

Full Exciton Model, Hibrid Model, Geometri Bağımlı Hibrid Model ve Cascade Exciton Model.

Belirli enerjilere sahip nötronlar, nükleer deneyler sonucu ile elde edilir. Mermi olarak gönderilen parçacıkla elde edilen nötronun enerjisini ve oluşma spektrumlarını bu deneylerden sonra söylemek mümkündür. Ancak deneyden önce ve sonra teorik hesaplarla oluşacak tesir kesitinin ve çıkacak olan parçacıkların spektrumlarının modellerin tutarlılığı göz önüne alınarak incelenmesi hem zaman kaybını engelleyecek hem de gereksiz masraftan kaçınılmasına yardımcı olacaktır. Bahse konu olan bu teorik tesir kesiti ve spektrum değerleri de bazı nükleer paket modeller kullanılarak hesaplanabilir. Fakat bu hesaplanan değerlerin doğruluğu daha önceden yapılmış deneyler ve bu deneylerin sonucunda elde edilen veriler ile karşılaştırılıp yorumlandıktan ve sahip oldukları hata payı hesabından sonra tartışılır. Hatta bu modeller ile daha deneyi yapılamamış yüksek mertebeli enerjilere sahip olan parçacıkların bombardıman sonrası oluşacak yeni izotopları ile parçacığın tesir kesiti ve spektrumlarının hesabının mümkün olması modellerin kullanımını cazip hale getirmiştir. Bu çalışmada kullanılan paket programlar yoğun bir matematik işleme sahip olan dinamiksel Liouville ve istatistiksel metot kullanılarak nümerik çözümlerin bulunduğu, matematiğin maksimum seviyede kullanıldığı denge ve denge-öncesi modelleri içerir. Buna ek olarak, uyarılmış bir nükleer sistemin hamiltonyeni olarak da ifade edilirler.

$$H=H_0+V \quad (1)$$

Burada; H_0 , kararlı bileşenlere aittir. Kuantum mekaniğin zamana bağımlı perturbe (etkileşim) teorisinin çözümü ile birinci mertebeden V bulunur ve buradan da durum yoğunlukları hesabına geçilir. Bu sistemin çözülmesi de dengeöncesi modeller için alt yapıyı oluşturur [10,11].

2.1.1. Full Exciton Model

Bu model, hedef çekirdek ile bombardıman parçacık arasındaki ilk etkileşmeden sonra sistemin uyarılacağını ve exciton sonucunda sisteme giren fazla enerjiden dolayı

sistemde düzensizlik oluşacağını ifade eder. Fakat bu düzensizliğin bir süre sonra tekrar dengeye ulaşabileceği varsayılır. Bu da, süreç içerisinde oluşan bir kısım basamakların her birinde sistemin temel hale dönmeli için gerekli enerjinin yayılması anlamına gelmektedir. Bu yayılan enerjiler sayesinde değişiklikler ve parçacıklar uyarılabilir. Süreç farklı düzensizlikteki uyarılmış parçacık ve deşik sayılarına göre sınıflandırılır. Bu modelde; çekirdek potansiyeli eşit aralıklarla yerleştirilmiş tek-parçacık durumuyla temsil edilmektedir. Gönderilen bombardıman parçacığı hedef çekirdeğe girdiği zaman $1p-0h$ (veya 1-exciton) durumunu, hedef çekirdeğe ait nükleonlardan birisiyle etkileşerek $2p-1h$ (veya 3-exciton) durumunu oluşturmaktadır.

Burada p ; parçacık sayısını, h ; deşik sayısını ifade eder. Daha sonraki etkileşmelerle birlikte de daha çok parçacık-deşik çiftinden oluşan durumları oluşturur.

Ayrıca, Exciton Model'inde denge süreçleri vardır. Bu süreç içerisinde parçacık yayınlanma olasılığını da hesaplamak mümkündür. Çiftlenimli Pauli Master denklemlerinin doğrudan nümerik çözümleri bu hesaplama yöntemini oluşturur. Nükleer reaksiyonun zamana göre fonksiyonu olması bu modelin temel özelliğidir. Bu bilgiler denklem 3'te tanımlanmıştır.

$$dP/dt = \lambda^+ (n-2) \quad (2)$$

$$P(n-2,t) + \lambda^- (n+2) P(n+2,t) - \{ \lambda_+(n) + \lambda_-(n) W(n) \} P(n,t) \quad (3)$$

Denklem 3'te $P(n,t)$ n ($n = p+h$), exciton durumunda bulunma olasılığıdır. λ_+ , $\lambda_- \rightarrow n+2$ ve $n \rightarrow n-2$ geçiş hızları, parçacıkların $W(n)$ n exciton durumunda tüm enerjilerde yayınlanma hızını verir [12].

2.1.2. Hibrid Model ve Geometri Bağımlı Hibrid Model

Exciton Modelde olduğu gibi tek parçacık durumlarını eşit aralıklı bir yerleşim olarak değerlendirir. Çekirdek durumlarını uyarılmış parçacık ve deşikleri içerecek şekilde sınıflandırır. Gelen nükleon, hedef çekirdekle $1p - 0h$ durumu oluşturur. Sonra $2p - 1h$ durumu oluşturmak için hedef nükleonla etkileşmeye girer. Bunun sonucunda iki cisim etkileşmeleri, daha fazla parçacık-deşik çifti oluşumuna sebebiyet verirler. Bu model, her bir nükleer durum için uyarılmış parçacıkların exciton enerjilerinin dağılımını hesaplar. Her parçacık exciton enerjisi için, yeni parçacık-deşik oluşumuna bağlı olarak kısmi parçacık yayınlanma oranları hesaplanır. Bahsi geçen tüm süreçler parçacık yayınlanmasında denge-öncesi spektrumuna katkıda bulunurlar. Bu süreç, denge sistemindeki en muhtemel exciton sayısına ulaşana kadar devam eder. Reaksiyonun denge kısmı için standart bir bileşik çekirdek modeli hesaba katılır. Böylece, hedef çekirdek ve gönderilen parçacığın etkileşmeleri ile parçacık-deşik çifti oluşumuna neden olan bu modelde, bileşik öncesi bozunmadan bahsedilebilir. Bu bozunma da,

$$P_v(\epsilon) = \sum_{n=n_0}^n \sum_{d=n+2} [\alpha \chi_v N_n(\epsilon, U) / N_n(E)] g d \epsilon \{ \lambda_c(\epsilon) / \lambda_c(\epsilon) + \lambda_+(\epsilon) \} D_n \quad (4)$$

$$d\sigma(\epsilon)/d\epsilon = \sigma_R P_v(\epsilon) \quad (5)$$

şeklinde formüllerle ifade edilebilir. $P_v(\epsilon)d\epsilon$; enerjisi ϵ ile $\epsilon+d\epsilon$ arasında olan ve sürekli bölgeye yayınlanan v tipi parçacıkların (nötron ve proton) sayısı, n ; denge konumundaki en muhtemel exciton sayısı, $\alpha \chi_v$; bir n exciton durumundaki v türündeki parçacıkların sayısı, E ; bileşik sisteminin exciton enerjisi, $N(\epsilon, U)$; bir exciton ϵ kanal enerjisiyle yayınlandığında kalan çekirdeğin $U=E-Bv-\epsilon$ exciton enerjisinin diğer $n-1$ excitonları arasında

paylaşılacak şekilde n excitonun uygun bir biçimde düzenlenme sayısı, $N_n(E)$; exciton enerjisinde n parçacık artı deşik ($n = p+h$) toplam birleşen sayısı, $\lambda_c(\epsilon)$; bir parçacığın (ϵ) kanal enerjisiyle sürekli bölgeye yayınlanma hızı, $\lambda_c(\epsilon)$; enerjili bir parçacığın sürekli bölgeye yayınlanmış olduğu zamanki çekirdek içi geçiş hızı, D_n ; bir n -exciton zincirinde başlangıç popülasyon kesiti, σ_R ; reaksiyon tesir kesiti, g ; tek-parçacık düzey yoğunluğunu ifade eder. Yukarıda verilmiş olan (4) denklemindeki köşeli parantez içindeki nicelik, sürekli bölge enerjisi ϵ ile $\epsilon+d\epsilon$ arasında olan parçacık sayısını belirler. Diğer parantez içindeki ifade ise, sürekli bölgeye geçiş hızının toplam geçiş hızına oranı belirler [13,14]. Ayrıca Geometri Bağımlı Hibrid Modelde parçacık-deşik durum yoğunluğu önemlidir ve parçacık-çekirdek oluşumunun nükleer yüzeye bağımlılığı vardır. Bu yüzden, sürekli bölgedeki enerjilerde küçük de olsa bir farklılık oluşur. Buna ek olarak, soğulan parçacığın açılmal katkısı ve dışarı çıkacak olan parçacığın az da olsa açılmal değişiminden dolayı Hibrid Model'inden ayrıldığı gözlenmektedir.

2.1.3. Cascade Exciton Model

Çok yüksek enerjiye sahip olmayan parçacık ile hedef çekirdek arasında gerçekleşen reaksiyonların, denge-öncesi hesaplarını yapmak için kullanılan diğer bir hesaplama yöntemi de Cascade Exciton Modeli (CEM) dir. Hedefte gönderilen parçacık hedef çekirdeğin exciton işlemini gerçekleştirir. Daha sonra, oluşan bu nükleer sistem istatistiksel dengeye ulaşana kadar parçacık yayınlamaya başlar. Bu yayınlanma mekanizması; oluşmuş bileşik çekirdeğin bozunumlarına ve direkt etkileşmelere göre incelenir.

Denge ve denge-öncesi modellerin kullanılması; nükleer yapının anlaşılmasına ve parçacık yayınlanma mekanizmasının açıklanmasına imkan tanır. Yüksek enerjilerde nükleer reaksiyonların birçok özellikleri, nükleer seviyelerde geçiş işlemi (Cascade) dikkate alınarak iyi bir şekilde incelenebilir. Cascade Model, reaksiyonların üç aşamada meydana geldiğini kabullenir. Birinci aşama, nükleer seviyelerdeki geçiştir. İkinci aşama denge öncesine, üçüncü aşama ise denge (veya bileşik çekirdek) durumuna karşılık gelir. Bu üç aşama deneysel olarak ölçülen değerlere katkıda bulunur. Buna göre parçacık spektrumu için;

$$\sigma(p)dp = \sigma_{in} \{N_{cas}(p) + N_{prq}(p) + N_{eq}(p)\} dp \quad (6)$$

yazılır. Burada: σ_{in} : İnelastik tesir kesitini; N_{cas} :Kaskat durumunu; N_{prq} :Dengeöncesi durumunu; N_{eq} : Denge durumunu ifade eder. Bu denklemdeki inelastik saçılma tesir kesiti ardı ardına geçiş model içinde hesaplanır. Fakat optiksel model hesaplamalarından bağımsızdır; bu yüzden bu model hesaplamalarında bir normalize kat sayısına ve ek veriye gerek kalmaz. Cascade Modeli, hızlı parçacıkların kinematik karakteristikleri hakkında bütün bilgileri içinde bulunduran reaksiyon geometrisini hesaba katar. Fakat bu parçacıklar arasındaki etkileşmeleri ihmal eder. Exciton Modeli uyarılmış bir çekirdeği; hh, ph ve pp etkileşmeleri hesaba katan yarı-parçacık gazı gibi düşünür. Cascade modeli aşamaları, gelen parçacığın kinetik enerjisi nükleonun bağlanma enerjisini aştığı durumda gerçekleşir. Geniş bir enerji aralığında yayılan parçacıkların nükleer reaksiyon özelliklerinin tanımını geliştirmek için bu iki modelin birleştirilmesi önemlidir. Ayrıca, Cascade Exciton Modeli için; bombardıman parçacıkları ve çekirdek iki farklı tür olarak düşünülür ve bu parçacıklar arasında da çarpışmalar ihmal edildiği için hesaplamalarda verilen enerjiler arasında dalgalanma görülebilmektedir [15-17].

3. Bulgular ve Tartışma

^{232}Th ve ^{233}U elementlerinin enerjisi 1 MeV den 20 MeV e kadar olan nötronlar ile bombardımanı sonucunda nötron yakalama yani gama yayınlanması hesaplamaları farklı modelleri kullanan SCAT2, ALICE91 ve CEM03 bilgisayar programları ile elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo: 1-4' de sırasıyla verilmiştir.

3.1. $n + ^{90}\text{Th}^{232}$ Reaksiyonu

Enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile ^{232}Th elementinin etkileşmesi sonucunda nötron yakalama $^{232}\text{Th}(n,\gamma)$ tesir kesitlerinin hesaplanması SCAT2, ALICE91 ve CEM03 bilgisayar programları ile yapılmıştır. Nötron enerjisine göre gama yayınlanması incelenmiş ve sonuçlar Tablo.1'de verilmiştir. Düşük gelme enerjilerinde nötron yakalama tesir kesitinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Gelme enerjisi artıkça nötron yakalama tesir kesiti gittikçe azalma eğilimi göstermektedir. Program sonuçlarının paralellik gösterdiği ve birbirine yakın sonuçlar verdiği de görülürken deneysel data ile programların sonuçları arasında iyi bir uyum olmadığı görülmektedir. Deneysel sonuçların üç ayrı programla elde edilen sonuçlara uyumsuzluğun sebebi yapılan deneyin daha yüksek enerjilerde hatalı sonuçlar verdiği atfedilebilir.

3.2. $n + ^{92}\text{U}^{233}$ Reaksiyonu

^{233}U elementinin enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile etkileşmesi sonucunda nötron yakalama $^{233}\text{Th}(n,\gamma)$ tesir kesitlerinin hesaplanması SCAT2, ALICE91 ve CEM03 bilgisayar programları ile yapılmıştır. Nötron enerjisine göre gama yayınlanması incelenmiş ve sonuçlar Tablo.2'de verilmiştir. Düşük gelme enerjilerinde nötron yakalama tesir kesitinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Gelme enerjisi artıkça nötron yakalama tesir kesiti gittikçe azalma eğilimi göstermektedir. Program sonuçlarının paralellik gösterdiği ve birbirine yakın sonuçlar verdiği de gözlenmiştir.

3.3. $^{90}\text{Th}^{232}(n,xn)$ Reaksiyonu

^{232}Th elementinin enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile etkileşmesi sonucunda oluşan (n,xn) eksiton nötron yayınlanma tesir kesitlerinin hesaplanması SCAT2, ALICE91 ve CEM03 bilgisayar programları ile yapılmıştır. Nötron gelme enerjisine göre (n,xn) yayınlanması incelenmiş ve sonuçlar Tablo.3'de verilmiştir. Düşük gelme enerjilerinde (n,n) oluşması daha büyük tesir kesiti değerlerine sahip iken nötron gelme enerjisi 8- 16 MeV aralığında $(n,2n)$ oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu, 15-20 MeV aralığındaki nötron gelme enerjisinde ise $(n,3n)$ oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu Tablo.3' den anlaşılmaktadır.

3.4. $^{92}\text{U}^{233}(n,xn)$ Reaksiyonu

^{233}U elementinin enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile etkileşmesi sonucunda oluşan (n,xn) eksiton nötron yayınlanma tesir kesitlerinin hesaplanması SCAT2, ALICE91 ve CEM03 bilgisayar programları ile yapılmıştır. Nötron gelme enerjisine göre (n,xn) yayınlanması incelenmiş ve sonuçlar Tablo.4'de verilmiştir. 2-8 MeV gibi düşük gelme enerjilerinde (n,n) oluşumu daha büyük tesir kesiti değerlerine sahip iken nötron gelme enerjisi 9-17 MeV aralığında $(n,2n)$ oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu, 17-20 MeV aralığındaki nötron gelme enerjisinde ise $(n,3n)$ oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu Tablo.4' den anlaşılmaktadır.

Tablo 1. ^{232}Th elementinin nötron yakalama tesir kesitlerinin SCAT2, ALICE91 ve CEM03 programları kullanılarak hesaplanması, bulunan sonuçların birbirleri ile ve deneysel (Ref,18-21 den alınan) sonuçlar ile karşılaştırılması

$^{232}\text{Th}(n, \gamma)$ Reaksiyonu				
Enerji E_n (MeV)	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) SCAT2	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) ALICE91	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) CEM03	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) Deneysel [18-21]
0,001				3400
0,005	7730			1070
0,01	6300			670
0,05	5560			
0,1	5780			
0,15	5780			187
0,3	5220			162
0,5	4520	3830		152
0,75	4120			161
1	4000	3620	2791	126
1,25	3960			114
1,5	3900	3670		104
2	3660		2872	57
2,5	3390			30
3	3210	3360	2908	
4	3030	3200	2926	
5	3000	3080	2934	
6	3010	3010	2937	
7	2980			
8	2900	2830	2935	
9	2830			
10	2780	2580	2589	
12	2720	2360	2914	
14	2620	2140	2900	
16	2530	1910	2884	
18	2500	1710	2868	
19			2589	
20	2480	1530		

Tablo 2. ^{233}U elementinin nötron yakalama tesir kesitlerinin SCAT2, ALICE91 ve CEM03 programları kullanılarak hesaplanması, bulunan sonuçların birbirleri ile ve deneysel (Ref, 22-24 den alınan) sonuçlar ile karşılaştırılması

$^{233}\text{U}(n, \gamma)$ Bileşik çekirdek reaksiyonu				
Nötron Enerjisi (MeV)	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) SCAT2	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) ALICE91	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) CEM03	Bileşik çekirdek tesir kesiti (mb) Deneysel [22-24]
0,0000005				146000
0,001	15100			
0,005	7720			
0,01	6320			
0,03				425
0,05	5660			
0,1	5890			
0,15	5880			236
0,3	5280			
0,4				176
0,5	4550	3780		
0,6				124
0,75	4130			
1,00	4010	3600	2795	58
1,25	3970			
1,5	3900	3630		
2	3650	3600	2877	
2,5	3390			
3	3200	3350	2912	
4	3040	3190	2930	
5	3000	3090	2938	
6	3020	3030	2941	
7	2980		2941	
8	2910	2890	2939	
9	2840		2935	
10	2790	2680	2930	
12	2730	2510	2918	
14	2620	2330	2903	
16	2540	2130	2888	
18	2510	1960	2871	
20	2490	1800	2863	

Tablo 3. $^{90}\text{Th}^{232}$ (n,xn) reaksiyonu için nötron spektrumu üretim tesir kesitlerinin CEM03 programı ile elde edilen hesaplama sonuçları ve deneysel datanın karşılaştırılması

$(n+^{232}\text{Th})$ Reaksiyonu								
Nötron Enerjisi $E_n(\text{MeV})$	CEM03- Teoriksel							Deneysel [25]
	(n,n) Tesir kesiti (mb)	(n,2n) Tesir kesiti (mb)	(n,3n) Tesir kesiti (mb)	(n,4n) Tesir kesiti (mb)	(n,5n) Tesir kesiti (mb)	(n,6n) Tesir kesiti (mb)	(n,xn) Toplam Tesir kesiti (mb)	(n,2n) Tesir kesiti (mb)
1	2526,44							
2	2791,17							
3	2802,57	19,39	11,18	21	7,24	5		
4	2837,98	19,95	9,8	22,54	7,71	4,97		
5	2857,33	16,97	9,86	22,77	7,37	5,79		
6	2868,50	15	8,80	20,98	9,24	6,37	2931	
7	2869,78	15,28	9,31	22,50	9,05	6,93	2934	
8	2134,48	724,28	18,71	26,41	17,95	9,58	2935	1420
9	840,68	1958,66	34,81	34,67	38,92	15,67	2933	1500
10	459,29	2320,56	38,55	36,53	42,80	19,26	2929	1440
11	325,74	2439,30	40,18	37,22	47,82	21	2924	2100
12	272,09	2488,05	38,52	34,79	50,79	20,91	2919	1690
13	234,95	2503,33	45,49	35,15	51,29	24,63	2913	1750
14	212,82	2016,11	543,82	34	52,25	26,34	2906	1330
15	187,69	1223,93	1323,61	42,49	60,87	32,74	2899	980
16	169,18	705,02	1806,27	52,24	74,33	45,41	2890	
17	162,42	477,96	2001,71	56,25	82,32	54,29	2881	
18	144,65	376,74	2094,20	58,07	85,00	59,97	2872	
19	133,10	324,26	2135,54	56,59	86,61	61,95	2860	
20	124,67	304,31	2142,15	59,36	88,93	64,34	2849	

Tablo 4. $^{92}\text{U}^{233}$ (n,xn) reaksiyonu için nötron spektrumu üretim tesir kesitlerinin CEM03 programı ile elde edilen hesaplama sonuçları

$^{92}\text{U}^{233}$ (n,xn) Reaksiyonu							
Nötron Enerjisi (MeV)	CEM03-Teoriksel Tesir kesiti (mb)						
	(n,n)	(n,2n)	(n,3n)	(n,4n)	(n,5n)	(n,6n)	Toplam(mb) (n,xn)
1,5							
2	2314	93,49	114,54	105	68,61	36,51	2743
3	2398	91,69	112,81	106	69,48	38,78	2830
4	2430	87,47	113,89	110	74,07	40,75	2871
5	2449	78,94	106,69	114	78,56	46,80	2892
6	2468	74,49	102,26	109	79,17	53,63	2906
7	2469	68,89	101,43	109	84,84	56,16	2914
8	1818	674,91	103,34	122	99,69	67,92	2916
9	690	1520	163,66	199	166	117	2917
10	359	1746	173,22	226	197	139	2917
11	264	1792	171,08	229	211	155	2913
12	221	1814	163,72	229	213	167	2910
13	197,65	1822	155,28	226	217	176	2905
14	181,93	1833	145,54	218	217	182	2899
15	157,40	1814	136,49	220	221	200	2893
16	142,24	1649	254,30	220	234	218	2884
17	136,07	1162	599,75	241	265	261	2876
18	122,93	756,50	880,24	257	293	293	2865
19	111,63	523,76	1041	258	301	321	2853
20	104	405,95	1103	256	302	333	2840

4. Sonuç ve Öneriler

Nükleer reaksiyon çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçlar temel çekirdek fiziğinin anlaşılabilirliği bakımından önemlidir. Nükleer reaksiyonların enerji bağımlılığı daha detaylı olarak bilinmediğinden çok sayıda enerji için tesir kesitlerinin ve spektral yayınlanmasının incelenmesi gerekmektedir. Zaman kazanılması açısından yapılacakların en önemlisi bu tesir kesitlerinin teorik olarak önceden hesaplanmasıdır. Deneysel tesir kesitlerinin ve yayınlanma spektrumlarının

ölçülmesi ve önceden oluşabilecek durumların belirlenebilmesi için de teorik hesaplamaların yapılması gerekli bir durumdur.

Hızlandırıcı kaynaklı toryum yakıtlı sistemlerin, gelecekte en önemli enerji kaynaklarından biri olması kuvvetle muhtemeldir. Fosil yakıt rezervleri tükendikçe petrol ve diğer konvansiyonel enerji türlerinin fiyatının artmaya devam etmesi nedeniyle ADS teknolojisinin en ucuz ve en güvenli enerji üretim mekanizmalarından biri olması kaçınılmazdır. Türkiye toryum rezervine sahip Dünyanın ikinci büyük ülkesi olması ve nükleer enerji

reaktörleri kurma planları oluşturması nedeniyle, yerli nükleer yakıt olabilecek toryuma ve toryum yakıtlı reaktörleri inceleme açısından Ar- Ge çalışmalarına gereken önemi vermemelidir.

Bu çalışmada enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile ^{232}Th ve ^{233}U elementlerinin etkileşmesi sonucunda nötron yakalama tesir kesitlerinin hesaplanması yapılmış ve sonuçlar Tablo.1 ve 2'de verilmiştir. Düşük gelme enerjilerinde nötron yakalama tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Gelme enerjisi arttıkça nötron yakalama tesir kesiti de gittikçe azalma eğilimi göstermektedir.

İkinci aşamada ^{232}Th ve ^{233}U elementinin enerji aralığı 1-20 MeV olan nötronlar ile etkileşmesi sonucunda oluşan (n,xn) eksiton nötron yayınlanma tesir kesitlerinin hesaplanması yapılmış ve sonuçlar Tablo.3 ve 4'de verilmiştir. Düşük gelme enerjilerinde (n,n) oluşması daha büyük tesir kesiti değerlerine sahip iken nötron gelme enerjisi 8-16 MeV aralığında (n,2n) oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu, 15-20 MeV aralığındaki nötron gelme enerjisinde ise (n,3n) oluşum tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu Tablo.3' den anlaşılmaktadır.

Nötronlarla oluşturulan reaksiyon tesir kesitleri fisyon ve füzyon enerji reaktörlerinin özellikle ADS'nin tasarımında önemli yer tutmaktadır. Bu tür reaksiyonların oluşturulması sırasında materyallerin yapısal dayanıklılığını etkileyecek değişimler oluşabilmektedir. Bu olumsuz durumların öneminin anlaşılabilmesi ve sorunların giderilebilmesi için deneysel tesir kesitlerinin ve yayınlanma spektrumlarının ölçülmesi ve önceden oluşabilecek durumların belirlenebilmesi için de teorik hesaplamaların yapılması gerekli bir durumdur.

Geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülen ADS teknolojisini geliştirme çalışmaları çeşitli ülkelerde devam etmektedir. Dünyadaki tahmin edilen toryum rezervinin yaklaşık beşte birinin Türkiye'de bulunduğu göz önüne alınırsa, ülkemizde de ADS teknolojisi ile ilgili AR-GE çalışmalarının acilen başlatılması gereklidir. Türkiye'deki toryum rezervinin insanlığın enerji ihtiyacını yüzyıllar boyunca karşılayacak miktarda olduğu da unutulmamalıdır. Bu sebeplerden dolayı projedeki yapılan çalışma ADS için bir önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından BAP-55-258-2015 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Roche, C. and Rubbia, C., Some Preliminary Considerations on the Economical Issues of the Energy Amplifier. CERN AT/95-45 (ET), 1995.
- [2] Maiorino, J.R., Carluccio, T., A review of thorium utilization as an option for advanced fuel cycles – potential option for Brazil in the future. 2004. Americas Nuclear Energy Symposium, Miami Beach, Florida, USA.
- [3] Maiorino, J.R., Moreira, J.M.L., Laranjo, S.G., Busse, A., Santos, T., Thorium as a new primary source of nuclear energy. In: IX Congresso Brasileiro de Planejamento Energético (CBPE), SBPE, Florianópolis, Brasil, 2014.
- [4] Maiorino J.R. and at al., Annals of Nuclear Energy 102 47–55, 2017.

- [5] Rubbia. C., et al., Fast Neutron Incineration in the Energy Amplifier as Alternative to Geologic Storage: The Case of Spain. European Organization For Nuclear Research CERN/LHC/97-01 (EET), 1997.
- [6] Hesketh, K., Advanced fuel designs for existing and future generations of reactors: driving factors from technical and economic points of view. Nuclear Engineering and Design, 221:277-292, 2003.
- [7] Rubbia, C. and Rubio, J.A., A Tentative Programme towards a Full Scale Energy Amplifier. CERN/LHC/96-11, Geneva, 36 p. 1996.
- [8] Gudowski, W., Accelerator-driven Transmutation Projects. The Importance of Nuclear Physics Research for Waste Transmutation. Nuclear Physics, A654: 436c-457c., 1999.
- [9] Rubbia, C., et al. Conceptual design of a fast Neutron operated high power energy amplifier. CERN/AT/95-44(ET), 1995.
- [10] Hüfner J. and Chiang C. C., Nucl. Phys. A 349, 466, 1980.
- [11] Bogolubov N. N., (Moskov: Gostekhizdat), in Russian, 1946.
- [12] Kaplan, A., Aydın, A., Tel, E. and Sarer, B., "Equilibrium and Pre-Equilibrium Emissions In Proton - Induced Reactions on ^{203}Tl , ^{205}Tl ", Pramana - Journal of Physics, 72 (2): 343-353, 2009.
- [13] Gudima K.K., Mashnik S.G. and Toneev V.D., Nuclear Physics A401, 329, 1983.
- [14] Blannand M., Vonach H.K., Global Test of Modified Precompound Decay Models Physical Review C, 28(4)1475-1492, 1983.
- [15] Blann M., Ann. Rev. Nucl. Sci. 25, 123, 1975.
- [16] Seidel K., Seeliger D., Reif R. and Toneev V. D., Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei 499, 517, 1976.
- [17] Barashenkov V. S. and V. Toneev D., (Atomizdat, in Russian 1972), RSIC CODE PACKAGE PSR-357, 1972.
- [18] Lindner M. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 10221
- [19] Grumitt W.E. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 12040.003
- [20] Belanova T.S. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 40072
- [21] Chelnokov V.B. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 40105
- [22] Eiland H.M. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 10143
- [23] Hopkins J.C. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 12331
- [24] Cabell M.J. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service 20459
- [25] Tewes H.A. and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 11504
- [26] Gryntakis E.M., and at al., NEA, Data Bank, Nuclear Data Service, 20625



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Na₂O, silika modülü, su/bağlayıcı oranı ve yaşlanmanın cüruf tabanlı geopolimerlerin basınç mukavemetinde olan etkileri

Mehrzaad Mohabbi YADOLLAHI^{*1}, Sadık VAROLGÜNEŞ¹, Fethi İŞSEVER¹

Özet

Geopolimerler, Portland çimentosu ve Portland çimentolu betonlar için puzolanların aktivasyonundan üretilen alternatif bağlayıcılardır. Malzeme özelliklerinin güçlendirilmesi, çevre dostu olması ve çimento yerine üretilebilmesi için bu çalışmada ferrokrom cürufu tabanlı geopolimerinin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, ferrokrom cürufunu aktive edebilmek için, Na₂O yüzdesi, silika modülü ve su/bağlayıcı oranlarına göre dokuz farklı seride geopolimer karışımı hazırlanmıştır. Test sonuçları, üretilen geopolimerlerin basınç dayanımının yeterince yüksek olduğunu ve yapısal bir malzeme olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ferrochrome Slag, geopolimer cement, alkali-activator

The effects of Na₂O, silica modulus, water/binder and aging on compressive strength of ferrochrome slag based geopolymers

Abstract

Geopolymers are alternatives for ordinary Portland cement concrete that are made from pozzolans activation. To enhance material greenness and produce alternative binders as a geopolimer, mechanical properties of ferrochrome slag geopolimer has been investigated in this study and to identify the best geopolimer mix ratios, varying silica modulus, water/binder and Na₂O content have been investigated. Hence nine series of geopolimer pastes differing in Na₂O content, silica modulus and w/b ratios were manufactured to activating ferrochrome slag in this study. Test results indicated that the produced geopolymers compressive strength were high enough and can be used as a structural material.

Keywords: Ferrochrome slag, geopolimer cement, alkali-activator

1. Giriş

Günümüzde inşaat sektöründe en çok kullanılan bağlayıcı malzeme normal Portland çimentosuyla üretilmektedir. Tüketimdeki bu yüksek oran; enerji, ekonomik ve çevresel problemleri de ortaya çıkarmıştır. Dünyada toplam CO₂ yayılımının %7' sinin çimento üretiminden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu yüzden Portland çimentosuna alternatif çimentolar üretmek güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır. Ayrıca çimento, yüksek sıcaklıkta (1400-1500 °C) üretildiği için önemli ölçüde enerji tüketimi söz konusudur ve bu yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle yüksek maliyetlerle elde edilmektedir. Alternatif ürün arayışları bağlamında birçok araştırmada; yüksek fırın cürufu, uçucu kül gibi doğal ya da yapay puzolanların aktive edilmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ülkemizde çok miktarda bulunan Elazığ ferrokrom cürufu normal Portland çimentosuna alternatif olarak aktive edilerek kullanıldığında; enerji tasarrufu ve çevresel problemlerin azaltılması gibi birçok açıdan yararlı olacağı beklenmektedir. Ayrıca soğuk hava şartlarında ve kalıbın

erken alınması gereken yerlerde aktive edilen bağlayıcının hızlı priz almasından dolayı kalıp alma sürelerinin kısalması, küre maliyetlerinin azalması ve soğuk havalardan dolayı oluşan dayanım ve durabilite problemleri azaltılmış olacaktır.

Sonuç olarak bu çalışmada, bölgemizde mevcut bulunan Elazığ ferrokrom cürufu stoku aktif bir şekilde değerlendirilecektir. Portland çimento üretiminin azaltılması sağlanacaktır. Doğal malzemelerin kullanılmasıyla, Portland çimentosunun üretiminden dolayı meydana gelen CO₂ emisyonu azalacaktır. Çimento üretimi esnasında harcanan enerji kaybının azaltılması amaçlanmaktadır. Normal Portland Çimentosuna alternatif olarak üretilen geopolimer çimento ile betonun priz alma süresinin kısaltılması ve bundan dolayı betonun kalıp alma süresi ve bakım maliyetinin azaltılması beklenmektedir. Ayrıca bu çalışma ile Elazığ ferrokrom cürufunun alkali aktivatörlerle aktif hale getirilerek bağlayıcı madde olarak kullanılmasıyla ilgili olarak literatürdeki bazı boşluklar doldurulacaktır.

Elazığ ferrokrom cürufunu daha aktif hale getirecek ve mekanik özelliklerini iyileştirecek alkali oranı, tipi, molaritesi; mukavemet ve durabilite açısından optimum

¹ Bingöl Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: mmohabbi@bingol.edu.tr

karışım oranları belirlenecektir ve Portland Çimentosu ile karşılaştırılacaktır. Aktive edilmiş Elazığ ferrokrom cürufu ile üretilen harçların fiziko-mekanik özellikleri tespit edilecektir. Su/bağlayıcı oranının, aktive edilmiş Elazığ ferrokrom cürufunun mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılacaktır.

Son yıllarda, yakıt fiyatlarındaki yükselmeler, çimento üretim maliyetini artırdığından, üretici firmaların puzolan katkılı çimentolara yönelmelerine sebep olmuştur. Ancak Elazığ ferrokrom cürufunun alkali ile aktivasyonu ve aktivasyon sonucu olması geopolimer bağlayıcı ile üretilen betonların özellikleri bilinmemektedir.

Çimento yerine Elazığ ferrokrom cürufu geopolimer çimentosunun kullanılması ile çimento üretiminde ortaya çıkan CO₂ miktarının azalması sonucunda çevreye olan zararlı etki azalmış olacaktır. Ayrıca bu tip çimentoların üretiminde enerji ihtiyacı azalacağından önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlayacaktır.

Bu ürünün çimento kimyası tamamen Portland çimentosundan farklı olacağından ve çimento yapısında bulunan C₃A, Ca(OH)₂ gibi ürünler oluşmayacağından yeni geopolimer Elazığ ferrokrom cürufu çimentosu ile üretilen betonların durabilitelelerinin de yüksek olması umulmaktadır. Ayrıca ülkemizde var olan yerli malzemeler kullanılacağı için önemli ölçüde ekonomik yarar sağlanması beklenmektedir.

Önerilen çalışma başarılı bir şekilde uygulanırsa, elde edilecek bulgularla, puzolanik malzemelerin aktif şekilde kullanımı ile ilgili mevcut çalışmalara ek bilgi sağlayacaktır. Üretilen yeni çimento ile priz süresindeki kısılma ile soğuk havalarda ve erken dayanım kazanılması istenen durumlarda, ek koruma maliyetleri olmaksızın, beton dökümüne imkân sağlanacaktır. Bu yeni malzeme, sektörde çalışacak kişiler için daha uzun bir çalışma dönemi oluşturacağından istihdama katkı sağlayacaktır.

En önemlisi, ülkemizin ve özellikle bölgemizin sahip olduğu Elazığ ferrokrom cürufu rezervinin aktif bir şekilde kullanılmasına ve mevcut Portland çimentosuna göre üstün özelliklere sahip yeni bir çimento üretimine imkân sağlanacaktır. Ayrıca aktivasyon metodu ve puzolanik malzemelerle ilgili bu çalışmadan çıkarılacak ulusal ve uluslararası yayınlarla da bilime katkı sağlanacağı ve bu konuda oluşturulacak yeni standartlara ışık tutacağı umulmaktadır. Buna ek olarak doğal ve yapay puzolanik malzemelerden ekonomiye, çevreye katkılar sağlayacak yeni projelerin üretilmesine öncülük edecektir. Örneğin, atık olarak ortaya çıkan yapay puzolanik malzemelerin çevreye olan zararını minimize edecek yeni çalışmalara örnek teşkil edecektir.

Literatür incelendiğinde metakaolin, yüksek fırın cürufu, pomza ve uçucu kül gibi puzolanik malzemeleri aktive ederek geopolimer çimento üretiminin uygunluğu belirtilmiştir. Fakat Elazığ ferrokrom cürufu üzerinde böyle bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu projenin sonucu olarak da normal Portland çimentosuna alternatif çimento ve daha iyi performanslı beton üretimi konusunda yararlı olması beklentisi araştırmaya değer konu olduğunu ortaya koymaktadır.

Weil ve arkadaşları çalışmalarında küresel ısınmaya neden olan CO₂ salınımını incelemek için iki geopolimer karışımı hazırlamışlardır [1]. Bu çalışmanın sonunda uçucu kül ve cüruf kaynaklı geopolimerlerin normal çimentoya göre daha az CO₂ salınımı gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Li ve arkadaşları geopolimer çimentoların üretiminde kullanılan toplam enerjinin, normal Portland çimentosu üretimindeki kullanılan toplam enerjiye göre yaklaşık %40 daha az olduğunu ortaya koymaktadır [2]. Komnitsasa, geopolimer çimento üretiminde Si/Al miktarının önemli olduğunu belirtmiştir [3].

Torgal ve arkadaşları, çalışmalarında alümin ve silikat esaslı alkaliyle aktive edilebilecek ana malzemelerin; kaolinit kil, metakaolin, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, uçucu kül ve yüksek fırın cürufunun farklı oranlarda karışımı, uçucu külle metakaolinin farklı oranlarda karışımı, yüksek fırın cürufuyla metakaolinin farklı oranlarda karışımı ve cürufu kırmızı çamur karışımı malzemeler olduğunu belirtmişlerdir [4]. Bu malzemeler üzerinde Ca-Si ve Ca-Al esaslı deneylerini yaparak, XRD ve kızılötesi ışınlarıyla hidratasyon gelişimini ölçmüşlerdir.

Kong ve arkadaşları çalışmalarında metakaolin ve uçucu külü birlikte yüksek sıcaklığa tabi tutarak daha aktif bir duruma getirmişlerdir [5]. Bunun nedeninin uçucu külün yüksek miktarda alümin ve silika içermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Metakaolinin yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 800°C) amorf yapıya sahip olduğunu ve aktive bir alümino-silikata dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Çalışmada agrega, akışkanlaştırıcı ve sıcaklığın geopolimer çimento üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Numune ebatları büyüdükçe basınç dayanımının termal çatlaklardan dolayı düştüğü belirtilmiştir. Agregata tane çapları 10 mm' den küçük olursa kabuk atma daha çok olmaktadır. 10 mm' den daha büyük olması durumunda ise bu olayı önleyebileceği düşünülmüştür. Süper akışkanlaştırıcı katkının, geopolimerli betonlarda mukavemeti düşürdüğü ve toplam işlenebilirlikte önemli bir katkısının olmadığı belirtilmiştir.

Malolepszy tarafından yapılan çalışmada, Na₂CO₃'ün bol miktarda C₂MS (M=alkali metal) içeren cürufuları aktive etmek için uygun olduğunu ifade edilmiştir. NaOH' ın ise bol miktarda C₂AS içeren cürufular için iyi bir aktivatör olduğu belirtilmiştir [6].

Farklı sistemlerin, NaOH, Na₂CO₃ ve Na₂OSiO₂ ile aktivasyonu 1992 yılında Krivenko tarafından incelenmiş olup, Na₂OSiO₂ alkali aktivatörün CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂ ve CaO-Mg-SiO₂ için en etkili aktivatör olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Na₂CO₃' ın, CaO-Al₂O₃ için en uygun aktivatör olduğu ifade edilmiştir. Na₂SiO₃' ın (sodyum silikat veya cam suyu) çok etkili bir aktivatör olduğu belirtilmiştir [7].

Allahverdi ve arkadaşları çalışmalarında Taftan dağı civarındaki pomza tipi doğal puzolanı ve aktivatör olarak NaOH ve Na₂SiO₃'ün kombinasyonlarını kullanarak geopolimer çimento hazırlamışlardır [8]. Sodyum silikatlara, sodyum hidroksit ekleyerek, silika modülü 0,52-0,60 ve 0,68 olan üç değişik alkali aktivatör hazırlanmıştır. Sodyum oksit içeriği kuru bağlayıcı ağırlığının %4, 7 ve 10 oranında 3 değişik geopolimer çimento sistemleri oluşturulmuştur. Su/çimento oranı 0,36-0,40 ve 0,44 olarak alınmıştır. Çalışma sonucunda; NaOH ve Na₂SiO₃' ün uygun oranlarda kullanılmasıyla Taftan puzolanının aktive edilebileceğini; uygun işlenebilir ve 28 günlük basınç dayanımı olarak 63 MPa' ı sağlayan geopolimer çimento formasyonuna dönüştürülebileceğini belirtmişlerdir. Doğal puzolanların aktive edilebileceğini ve alkali aktivatör olarak sodyum silikat ve sodyum hidroksitin belli oranlarda karışımının kullanılmasıyla geopolimer çimento üretilebileceği açıklanmıştır. Doğal puzolan esaslı geopolimer çimentonun kalitesinin alkali aktivatörün bileşimine, su/bağlayıcı oranına ve doğal puzolanın kalitesine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürdeki araştırmalarda geopolimerlerin erken dayanımları, aside karşı dirençleri, sülfat kararsızındaki davranışları, büzülme ve rötresi özellikle uçucu kül üzerinde incelenmiştir [9-16]. Daha dayanıklı ve yararlı özellikleri için ve çevre dostu bir malzeme oldukları için farklı çalışmalar yapılmıştır [1, 3, 17-19]. Geopolimer çimentoların üretiminde kullanılan toplam enerji, normal Portland çimentosu üretimindeki kullanılan enerjiye göre yaklaşık %40 daha az olmaktadır [2].

Atis çalışmalarında Portland çimentosu kullanmadan, cürufu aktive edecek yeni bir bağlayıcı madde kullanılmasını araştırmıştır. Alkali aktivatör olarak sodyum silikat, sodyum karbonat, sodyum hidroksit kullanılmış, 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımları, eğilmede çekme dayanımları ölçülmüş ve 6 aylık süreçteki kuruma rötreleri incelenmiştir. Aynı zamanda numunelerin hidrasyon gelişmesi incelenmiştir. Priz başlangıç ve bitiş zamanları normal Portland çimentosuna göre sıvı sodyum silikat ve sodyum hidroksitle aktive edilmiş çimentolarda daha erken, sodyum karbonatla aktive edilmiş çimentoların ise normal Portland çimentosu ile aynı olduğu belirtilmiştir. Silis modülünün artmasıyla sıvı sodyum silikatın nihai dayanım kazanmasında ve eğilmede çekme dayanımında etkisinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Sodyum silikat ve sodyum hidroksitle aktive edilen cüruflarla üretilen harçlar, daha gevrek, sodyum karbonatla üretilen harçların davranışının ise normal Portland çimentosuna benzediği belirtilmiştir [20].

Komljenovic ve arkadaşları çalışmalarında; alkali aktive edilmiş uçucu küllü (F sınıfı) geopolimerlerin mekanik ve mikro yapı özelliklerini araştırmışlardır [21]. Alkali aktivatör olarak Ca(OH)₂, NaOH, NaOH+Na₂CO₃, KOH ve sodyum silikat (cam suyu) kullanmışlardır. Alkali aktivasyon metodunda en önemli parametrelerin; aktivatör özelliği ve yoğunluğu, uçucu kütle ise önemli olanın incelik olduğunu belirtmişlerdir. Uçucu küllü geopolimerlerin (<43µm) basınç mukavemetinin genellikle yüksek olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek basınç mukavemeti sodyum silikat kullanılmasıyla elde edilmiştir. Basınç mukavemetinin, Si/Al oranına büyük ölçüde bağlı olduğu belirtilmiştir.

Anuar ve arkadaşları çalışmalarında alkali sıvı olarak, sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na₂SiO₃) karıştırılarak kullanılmıştır [22]. Bu çalışmada, geopolimer beton numuneler iki farklı molarlarda (8M' lık ve 14M' lık sodyum hidroksit NaOH) kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında 3, 7, 14, 21 ve 28 günlük basınç dayanımları test edilmiştir. 14 M NaOH kullanıldığında basınç dayanımının maksimum olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, atık kâğıt çamur küllü ve molaritesi artırılan geopolimer.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma parametreleri

Molaritesi (Na₂O): 4%, 7% ve 10% olacak şekilde alınacaktır. Alkaliniteden dolayı silisyum ve alüminyum bağları çözülmektedir ama onların optimum noktasını bulmak için Na₂O miktarı farklı molaritelerde seçilmelidir.

Tablo 1. Karışım hesapları

Karışım	CÜRUF (gr)	NaOH Çözeltisi (gr)	Na ₂ SiO ₃ Çözeltisi (gr)	Su (gr)	Süper akışkanlaştırıcı (gr)	SM*2	Na ₂ O (%)	Na ₂ O molaritesi	S/b
1	1214,08	142,68	109,59	258,38	48,56	0,52	4,00	1,5584	0,36
2	1152,81	237,08	182,11	164,19	46,11	0,52	7,00	2,4597	0,40
3	1096,27	322,08	247,40	80,02	43,85	0,52	10,00	3,1941	0,44
4	1205,65	234,74	220,42	137,80	48,22	0,60	7,00	2,5647	0,36
5	1144,11	317,93	298,52	24,25	45,76	0,60	10,00	3,4669	0,40
6	1302,08	107,20	136,20	197,29	52,08	0,60	4,00	1,5700	0,44
7*	1186,83	260,94	352,63	14,24	47,47	0,68	10,00	3,6000	0,36
8	1173,49	122,93	138,91	270,46	46,94	0,68	4,00	1,4500	0,40
9	1127,00	206,61	233,47	161,53	45,07	0,68	7,00	2,3500	0,44

Su/bağlayıcı oranı: 0,36-0,40 ve 0,44 oranları kullanılacaktır.

Kür şartları: Numuneler üretildikten sonra 65°C kür yapılacaktır. Sıcak kür sürecinin sonunda, numuneler kalıplardan çıkarılıp; 3, 7, 28 ve 90 günlük deney sürelerine kadar oda sıcaklığında (laboratuvar) bırakılacaktır. Her bir karışım için üçer numunenin ortalaması alınacaktır. Basınç dayanımı ASTM C109-08'e göre ölçülecektir. Basınç dayanımı: 3, 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımı değerleri saptanacaktır.

2.2. Kullanılacak Malzemeler

2.2.1. Elazığ ferrokrom cürufu

Elazığ ferrokrom cürufu, Elazığ ferrokrom fabrikasından temin edilecektir. Elazığ ferrokrom cürufu alkali aktivatörlerle reaktivitesini artırmak için, normal Portland çimentosunun partikül boyutuna yakın 3.000 cm²/gr tane yüzeyine getirilerek öğütülecektir.

2.2.2. Aktivatörler

En çok kullanılan alkali aktivatörler sodyum veya potasyum hidroksit, SiO₂Na₂O ve/veya SiO₂K₂O ile karışımından oluşmaktadır. Önceki çalışmaların ışığında proje kapsamında NaOH ve Na₂SiO₃'ün kullanılmasına karar verilmiştir.

2.3. Yapılacak Ölçümler ve Deneyler

2.3.1. Basınç dayanımı

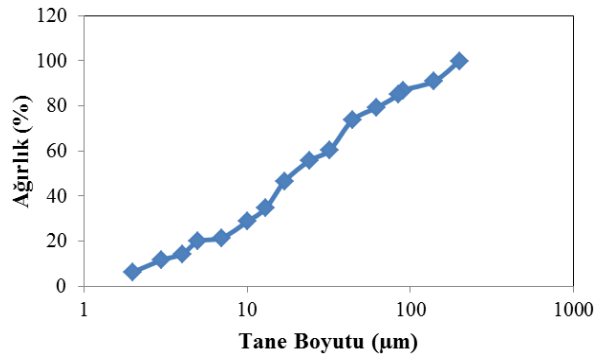
Hidrolik çimentoların basınç dayanımının belirlenmesinde kullanılan ASTM C109/C109M test metotları uygulanacaktır. **2.3.2. Karışım hesapları**

Karışım hesapları Tablo 1'de verilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Öğütülmüş cürufun Granülometri Eğrisi

Hidrometre cihazı 0,075 mm'den küçük tanelerin oranlarını bulmakta ve tane dağılımı hesaplamasında kullanılmaktadır. Geopolimerlerde tanelerin hangi aralıklarda olduğunu öğrenmek için bu deney yapılmıştır ve sonuçlar Şekilde açıklanmıştır.



Şekil 1. Öğütülmüş cürufun Granülometri Eğrisi

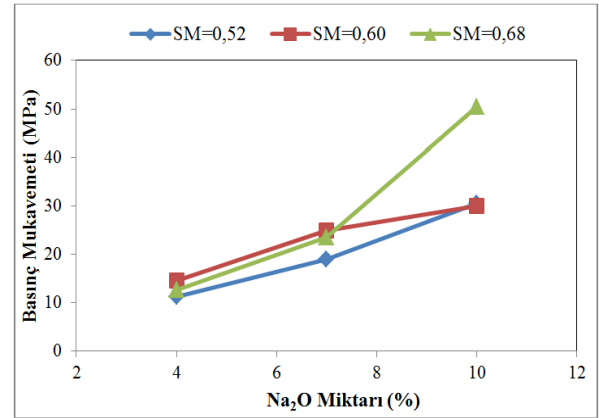
Tablo 2. Geopolimerlerin priz süreleri, UPV değerleri, sarsma tablası sonuçları ve 28 günlük basınç değerleri

Karışım	28 günlük basınç mukavemetleri (MPa)	Priz başlanış süresi (dakika)	Priz sona erme zamanı (dakika)	Sarsma tablası sonuçları (mm)	UPV hızı (m/s)
1	11,28	11,00	37	119	1700
2	18,90	12,50	35	116	2900
3	30,58	10,50	32	135	3352
4	24,97	9,60	37	127	3262
5	30,05	10,30	32	114	3800
6	14,60	12,50	40	125	2150
7	50,39	8,51	36	119	4570
8	12,60	12,16	35	126	1867
9	23,55	11,90	36	130	3231

Na₂O miktarının, basınç mukavemetine olan etkisi tablo 2 ve Şekil 2 te verilmiştir. Verilen grafikte sabit silika ve değişen silika modülünde Na₂O miktarının basınç mukavemetine olan etkisi incelenmiştir. Grafiklere göre sabit silika modülü miktarlarında Na₂O miktarının artması ile basınç mukavemeti de artış göstermiştir. Sabit Na₂O miktarlarında silika modülünün artması ile basınç mukavemeti de artmıştır. Sabit silika modülünde SM=0,52 iken %4, %7 ve %10 Na₂O miktarları için, basınç mukavemetleri sırası ile 11,28-18,90 ve 30,58 MPa olmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda aktivatör miktarının artması basınç mukavemetinin artmasına neden olmuştur. Anuar ve arkadaşları çalışmalarında alkali sıvı olarak, sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na₂SiO₃) karıştırarak kullanmıştır [22]. Bu çalışmada, geopolimer beton numuneler iki farklı molarlarda (8 M' lık ve 14 M' lık sodyum hidroksit -NaOH) kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında 3, 7, 14, 21 ve 28 günlük basınç mukavemetleri test edilmiştir.

Aynı şekilde SM=0,60 olduğunda Na₂O miktarı %4, %7 ve 10% değerlerinde kullanıldığında basınç mukavemeti sırasıyla 14,60-24,97 ve 30,05 MPa'dır. Silika modülü SM=0,68 ve Na₂O miktarı %4, %7 ve %10 olduğunda basınç mukavemetinin 12,60 – 23,55 – 50,39 MPa olduğu tespit edilmiştir. Na₂O miktarı %4 ve silika modülü 0,52-0,60 ve 0,68 olduğunda basınç mukavemeti 8,68-10,6 ve 9,55 MPa olmaktadır. Na₂O miktarı %7 ve silika modülü 0,52-0,60 ve 0,68 olduğunda ise basınç mukavemeti de sırası ile 18,90-24,97 ve 23,55 MPa olmaktadır. Aynı şekilde Na₂O miktarı %10 ve silika modülünün 0,52-0,60-0,68 olduğunda basınç mukavemeti 30,58-30,05 ve 50,39 MPa olmaktadır. Na₂O miktarının ve silika modülünün her ikisinde de artış geopolimerin mukavemetinde artışa neden olmuştur. Allahverdi 2008 yılında yaptığı çalışmada hem silika modülünün ve hem Na₂O miktarının artmasıyla basınç mukavemetinin arttığını rapor etmektedir [8].

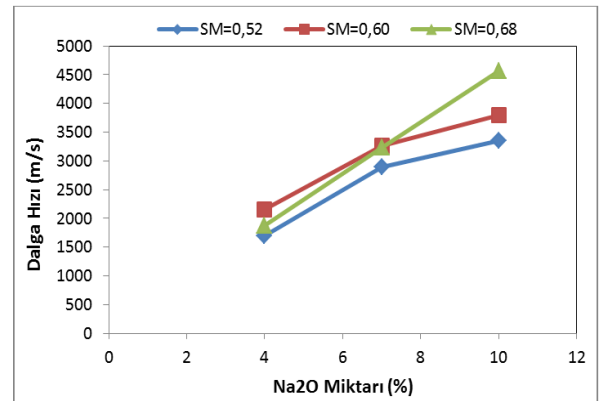
Bunun muhtemel nedenleri Na₂O miktarının artışıyla kimyasal reaksiyonların sıcaklığının artması ve dolgu oranının artması olabilir.



Şekil 2. Na₂O miktarının 28 günlük basınç mukavemeti üzerindeki etkisi

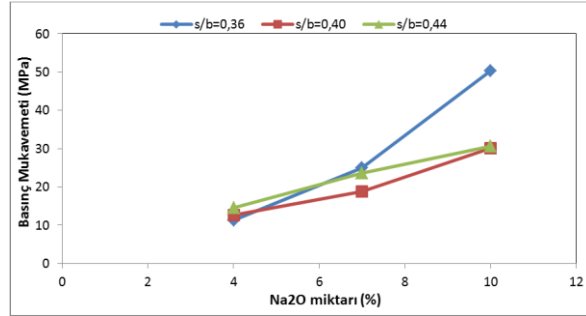
Çizelgeye göre Na₂O miktarlarının değişimi ile ultra ses geçiş hızı (UPV) arasındaki ilişki Sabit silika modülü değerlerinde Na₂O miktarının artması ile UPV değerleri de artmıştır ve bu yoğunluğun artmasından kaynaklanabilmektedir. Sabit Na₂O miktarında silika modülünün artması ile UPV hızı da artmıştır. Bu durumun muhtemel nedeni ise çözeltilerde alkalinitenin daha yüksek olması ve amorf yapıda olan bağların daha kolay çözülmesi yani amorf yapıda olan Al ve Si ların çözünmesidir. Ayrıca kimyasal reaksiyonlardaki sıcaklık artışı muhtemel sebeplerdendir. Çözülen bağlar poli (sialate-siloxo) bağları oluşturmaya başlar ve daha mukavemetli ve daha dolgu bir bağ meydana gelir. Literatüre göre mukavemet ve birim ağırlıktaki artış UPV değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Demirboğa 2003 yılında uçucu kül ve yüksek fırın cürufu üzerinde yapmış olduğu çalışmada mukavemetin artmasıyla UPV değerlerinin arttığını ifade etmiştir [23]. Shariq 2013 yılında yüksek fırın cürufu üzerinde yaptığı çalışmada aynı şekilde mukavemetin artmasıyla UPV değerlerinin arttığını ifade etmiştir [24].

Sabit silika SM=0,52 modülünde Na₂O miktarı %4, %7 ve %10 olduğunda UPV değerleri sırası ile 1700, 2900 ve 3352 m/s hızına ulaşmıştır. Eğer SM=0,60 olursa Na₂O miktarı %4, %7 ve %10'a değişmesi ile UPV değerleri 2150, 3262 ve 3800 m/s olarak değişmiştir. Buna benzer durumda SM=0,68 değeri için Na₂O miktarı %4, %7 ve %10 olduğu zaman UPV değerleri sırasıyla 1867, 3231 ve 4570 m/s olarak değişmektedir.



Şekil 3. Na₂O miktarının 28 günlük UPV değerleri üzerindeki etkisi

Çizelgeden yararlanarak geopolimerlerde sabit ve değişen su/bağlayıcı miktarlarında Na₂O miktarının basınç mukavemetine olan etkisini incelemek için Şekil 4 çizilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi eğer su/bağlayıcı miktarı sabit olursa (yani 0,36-0,40 ve 0,44) Na₂O miktarının artması ile (%4, %7 ve %10) bütün basınç mukavemeti artış göstermiştir.



Şekil 4. Sabit su/bağlayıcı oranlarında Na₂O miktarının basınç mukavemeti üzerindeki etkisi

Su/bağlayıcı oranı sabit iken (0,36), %4, %7 ve %10 oranlarında Na₂O miktarları için basınç mukavemeti sırası ile 11,28-24,97 ve 50,39 MPa olmuştur. Su/bağlayıcı oranı 0,40 olduğu zaman %4, %7 ve %10 oranlarında Na₂O miktarları için basınç mukavemeti sırası ile 12,60-18,90 ve 30,05 MPa olmuştur. Su/bağlayıcı oranı 0,44 olduğunda %4, %7 ve %10 oranlarında Na₂O miktarları için basınç mukavemeti sırası ile 14,60-23,55 ve 30,58 MPa olmuştur. Na₂O oranı %10 olduğu zaman su/bağlayıcı oranının artması ile basınç mukavemeti hızlı şekilde azalmaktadır. Şekil 4'de gösterildiği gibi ve Na₂O= %4 oranı iken su/bağlayıcı oranı 0,36-0,40 ve 0,44 olduğunda basınç mukavemeti 11,28-12,60 ve 14,60 MPa olmuştur. Bunun nedeni çözünen iyonların miktarının çok olup Al ve Si iyonlarının daha kolay çözünebilmesidir [25]. Na₂O miktarı %7 ise su/bağlayıcı oranı 0,36- 0,40 ve 0,44 olduğunda basınç mukavemetinde ki değişim sırası ile 24,97- 18,90 ve 23,55 MPa olmuştur. Na₂O miktarının %10 olması durumunda su/bağlayıcı oranı 0,36-0,40 ve 0,44 olduğu zaman basınç mukavemetleri 50,39-30,05 ve 30,58 MPa olarak gözlenmiştir.

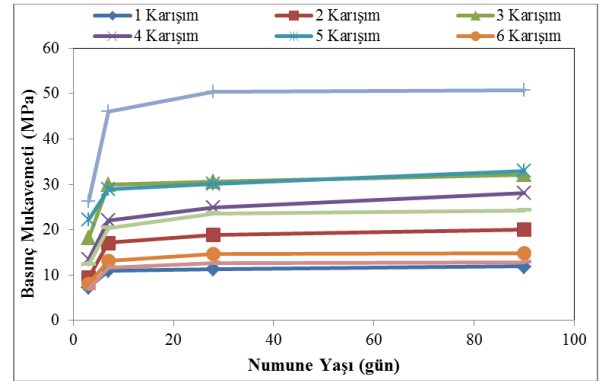
Tablo 3. Kür süresinin basınç mukavemeti üzerindeki etkisi (65°C kür için)

Karışım	3 günlük basınç mukavemeti (MPa)	7 günlük basınç mukavemeti (MPa)	28 günlük basınç mukavemeti (MPa)	90 günlük basınç mukavemeti (MPa)
1	7,30	10,90	11,28	11,90
2	9,53	17,10	18,90	20,01
3	18,20	30,00	30,58	32,10
4	13,45	22,10	24,97	28,10
5	22,30	28,90	30,05	33,01
6	8,14	13,10	14,60	14,80
7	26,20	46,30	50,39	50,68
8	6,90	11,65	12,60	12,90
9	12,30	20,35	23,55	24,30

Kür süresinin ısı işlem görmüş ve NaOH ile aktifleşmiş cüruf tabanlı üretilen geopolimerlerin basınç mukavemetine olan etkisi Portland çimentosundan üretilen hamurların kür süresinin etkisine benzemektedir. Bunun muhtemel nedeni zaman içerisinde alkali iyonların etkisinde silis ve alüminyumların geopolimerizasyonlarıdır.

Şekilde görüldüğü gibi cüruf tabanlı üretilen geopolimerlerin reaksiyon hızı 3 günden 28 güne kadar çok hızlıdır ama 28 günden sonra mukavemet kazanma hızı çok azalmıştır. Sodyum silikat ve sodyum hidroksitten üretilen yüksek alkalinitesi olan çözelti zaten birbiriyle reaksiyona girecekler ve 36 saat bu çözelti kendi başına kalırsa yarı katı bir malzemeye dönüşecektir.

Yüksek alkalinitesi olan çözeltiler öğütülmüş cüruf tabanlı Si ve Al iyonlarını çözmeye başlar ve çözünen iyonlar ve çözelti reaksiyona girer. Davidovits' in ifadesine göre ara bileşen malzeme, hidroksil ve oksijen yardımıyla oluşmaya başlar.



Şekil 5. Numune yaşının geopolimerlerin basınç mukavemetlerine etkisi (65°C kür için)

Bu reaksiyon erken yaşlarda olur ve hızlıdır. Daha sonra kullanılmayan çözelti ve c reaksiyona girmeyen kısmı reaksiyona devam eder ve tüm iyonların kullanımına kadar sertleşme devam eder.

4. Sonuçlar

- Geopolimer için dokuz cüruf esaslı karışım hazırlanmıştır ve sonuçta en yüksek basınç mukavemeti oluşturan karışım özellikleri açıklanmıştır.
- Öğütülmüş Elazığ ferrokrom cürufu aktive edilebilmektedir. Sodyum hidroksit ile sabit sıcaklıkta aktive edilen Elazığ ferrokrom cürufu, geopolimer üretiminde kullanılabilir.
- Farklı su/bağlayıcı, farklı silika modülü, farklı kür süresi ve farklı kür sıcaklığının etkisi Elazığ ferrokrom cürufu geopolimer üretmek için araştırılarak, 28 günlük basınç mukavemeti 50,39 olan geopolimer üretilmiştir. Bu mukavemete sahip geopolimerler harç ve beton üretiminde kullanılabilir ve geopolimerler çimentoya alternatif bağlayıcı olabilir.
- Silika modülü sabit olduğunda (SM=0,52-0,60 ve 0,68), Na₂O miktarının artması ile (Na₂O = %4, %7 ve %10) basınç mukavemeti artmaktadır.
- Karışımlardan alınan sonuçlara göre farklı silika modüllerde, silika modülü arttıkça basınç mukavemeti de artmaktadır.
- Sabit Na₂O=%10 miktarında su/bağlayıcı oranı arttıkça mukavemet önemli derecede azalmaktadır.
- Sabit su/bağlayıcı oranlarında (0,36-0,40 ve 0,44) Na₂O miktarının artması ile (%4, %7 ve %10) numunelerin basınç mukavemeti de artmaktadır.
- Kür süresi geopolimerlerin basınç mukavemeti kazanması üzerinde çok büyük bir etkisi vardır, fakat 28 günden sonra mukavemetin zamanla artma eğilimi azalmaktadır.

Kaynaklar

- [1] M. Weil, K. Dombrowski, and A. Buchwald, "Life-cycle analysis of geopolymers," *Geopolymers, structure, processing, properties and applications*, ISBN-13, vol. 978, no. 1, pp. 845-69, 2009.
- [2] Z. Li, Z. Ding, and Y. Zhang, "Development of sustainable cementitious materials." pp. 55-76.
- [3] K. A. Komnitsas, "Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities," 2011 International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities, vol. 21, no. Supplement C, pp. 1023-1032, 2011/01/01/, 2011.
- [4] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315-1322, Jul, 2008.
- [5] D. L. Y. Kong, and J. G. Sanjayan, "Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 2, pp. 334-339, Feb, 2010.
- [6] J. Malolepszy, "Activation of synthetic melitite slags by alkalis," *VIH Intem. Congr. Chem. Cem.(Rio de Janeiro)*, vol. 4, pp. 104-107, 1986.
- [7] A. Saglik, "Alkali-silica reactivity and activation of ground perlite containing cementitious mixtures," MSc, Graduate School of Natural and Applied Sciences of METU, 2009.
- [8] A. Allahverdi, K. Mehrpour, and E. N. Kani, "Taftan pozzolan-based geopolymer cement," *IUST International Journal of Engineering Science*, vol. 19, no. 3, pp. 1-5, 2008.
- [9] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 6, pp. 1224-1232, 2005/06/01/, 2005.
- [10] T. Bakharev, "Resistance of geopolymer materials to acid attack," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 4, pp. 658-670, 2005.
- [11] T. Bakharev, "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 6, pp. 1233-1246, 2005/06/01/, 2005.
- [12] S. Thokchom, P. Ghosh, and S. Ghosh, "Resistance of fly ash based geopolymer mortars in sulfuric acid," *arPN Journal of engineering and applied Sciences*, vol. 4, 2009.
- [13] D. SureshThokchom, P. Ghosh, and S. Ghosh, "Acid resistance of fly ash based geopolymer mortars," *Int. J. of Recent Trends in Engineering and Technology*, vol. 1, no. 6, 2009.
- [14] A. Allahverdi, and F. Skvara, "Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements-Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations," *Ceramics Silikaty*, vol. 49, no. 4, pp. 225, 2005.
- [15] A. Allahverdi, and F. Skvara, "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 1," *Ceramics-Silikaty*, vol. 45, no. 3, pp. 81-88, 2001.
- [16] A. Allahverdi, and F. Skvara, "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 2," *Ceramics-Silikaty*, vol. 45, no. 4, pp. 143-149, 2001.
- [17] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2917-2933, May 01, 2007.
- [18] B. L. Damineli, F. M. Kemeid, P. S. Aguiar, and V. M. John, "Measuring the eco-efficiency of cement use," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 8, pp. 555-562, 2010/09/01/, 2010.
- [19] C. Meyer, "The greening of the concrete industry," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 8, pp. 601-605, 2009/09/01/, 2009.
- [20] E. Luga, and C. D. Atis, "Strength Properties of Slag/Fly Ash Blends Activated with Sodium Metasilicate and Sodium Hydroxide+ Silica Fume," *Periodica Polytechnica. Civil Engineering*, vol. 60, no. 2, pp. 223, 2016.
- [21] M. Komljenović, Z. Baščarević, and V. Bradić, "Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1, pp. 35-42, 2010/09/15/, 2010.
- [22] K. Anuar, A. Ridzuan, and S. Ismail, "Strength characteristics of geopolymer concrete containing recycled concrete aggregate," *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2011.
- [23] R. Demirboga, and R. Gul, "The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 5, pp. 723-727, May, 2003.
- [24] M. Shariq, J. Prasad, and H. Abbas, "Effect of GGBFS on age dependent static modulus of elasticity of concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 41, no. Supplement C, pp. 411-418, 2013/04/01/, 2013.
- [25] D. Bondar, M. Khodaparast, and N. Hassani, *Geopolymer concrete and its applications*, 2011.



İğdır'da üretilen sütlerin bazı kimyasal özellikleri ve aflatoksin M1 miktarının belirlenmesi

Bayram YURT^{*1}, Burak ULUÇAY²

Özet

Beslenme açısından önemli bir gıda maddesi olan süt, yaşamın her aşamasında tüketilmektedir. Uygun olmayan koşullarda üretildiğinde sağlık açısından olumsuzluklara da sebep olmaktadır. Aflatoxinli yemlerle beslenen hayvanların sütünde bulunan aflatoksin M1 bunlardan biridir. Bu çalışmada, İğdır ve yöresindeki (Merkez, Karakoyunlu, Tuzluca, Aralık) çiğ inek sütlerinin bazı kimyasal özellikleri ve aflatoksin M1(AFM1) miktarı belirlenmiştir. Araştırmada 25 adet çiğ inek sütü kullanılmıştır. Analiz edilen sütlerde kuru madde, yağ, protein, kül ve aflatoksin M1(AFM1) analizleri yapılmıştır. Araştırma sonucunda ortalama kimyasal değerler; Kuru madde miktarı % 11,77 ± 1,27, yağ miktarı % 3,19 ± 0,52, yağsız kuru madde miktarı % 8,58 ± 1,09, protein miktarı % 3,19 ± 0,35, kül miktarı 0,77 ± 0,17 ve aflatoksin M1 miktarı 0,13 µg/kg ± 0,11 olarak bulunmuştur. 25 adet çiğ inek sütü numunesinin tamamında (% 100) aflatoksin M1(AFM1) tespit edilmiştir. Bunlardan 20 tanesi (%80) Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ de yer alan çiğ inek sütleri yasal limitinin üzerinde bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İğdır, süt, kimyasal özellik, aflatoksin M1

Determination of some chemical properties and aflatoxin M1 of milk produced in İğdır

Abstract

Milk is an important food for Nutrition and it is consumed every stage of life. It causes adversities in for the health when it is produced unfavourable conditions. In this research, some physicochemical properties and aflatoxin M1 of raw cow milk produced in İğdır and region (İğdır center, Karakoyunlu, Tuzluca, Aralık) were investigated. In research 25 piece raw cow milk were used. Dry matter, fat, protein, ash and aflatoxin M1 analyzes were performed in milk. According to results of chemical analysis mean values were found as the following; Dry matter 11.77 % ± 1.27, fat 3.19 % ± 0.52, non-fat dry matter 8.58 % ± 1.09, protein 3.19 % ± 0.35, ash 0.77 % ± 0.17 and aflatoxin M1 content 0.13 µg/kg ± 0.11. Aflatoxin M1 (AFM1) has been detected in milk all samples (% 100). 20 piece (80 %) of these, is contrary to the Turkish Food Codex Regulation.

Keywords: İğdır, milk, chemical properties, aflatoxin M1

1. Giriş

Dünya nüfusunun artışı doğrultusunda gıdalara olan ihtiyaç da o nispette artmaktadır. Bu gıda maddelerinden olan süt ve süt ürünleri önemli miktara sahiptir. Beslenme açısından çok önemli bir gıda maddesi olan süt; besin öğelerinden protein, mineral ve vitaminler bakımından zengindir. Kemik gelişimi ve vücut oluşumunda en önemli yapı taşlarından biri olan kalsiyum mineral maddesinin de başlıca kaynağını oluşturmaktadır. Süt organizmanın gelişmesi ve yaşamını devam ettirilebilmesi için gerekli besin unsurlarının tamamını içermektedir. Bundan dolayı eski çağlardan bu yana en çok tüketilen gıda maddelerinden birisidir [1].

¹ Bingöl Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

² Samsun Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü, 55000 Samsun, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: byurt@bingol.edu.tr

Belirli küf türleri tarafından üretilen, insanlarda ve hayvanlarda toksik, karsinojenik, mutajenik, teratojenik ve östrojenik etkileri olan mikotoksinlerin, süt ürünlerinde bulunması iki nedenle olmaktadır. Birincisi; süt veren hayvanlar tarafından tüketilen yemlerin kontamine olması ve yemlerdeki toksinlerin metabolize edilmesi ile metabolitlerin süte transferi sonucu süütün kontaminasyonu (örneğin aflatoksin B1, aflatoksin M1 ile), diğeri ise; süt ürününün direkt olarak küf kontaminasyonuna maruz kalması sonucu mikotoksin oluşmasıdır [2].

Mikotoksin kelimesi Yunanca fungus anlamına gelen "Mykis" ve Latince zehir anlamına gelen "Toxikon" kelimelerinden oluşmuştur. Mikotoksinler küflerin sekonder metabolitleridir ve çok düşük miktarda meydana gelirler. İz miktarlarda bile insan sağlığını etkilerler. Mikotoksinleri belirli küf cinsleri üretir ve her birinin ürettiği mikotoksin

farklıdır. Küf mantarı gıda maddesinde gelişip toksin oluşturduktan sonra tamamen yok olsa da ürettiği toksin gıda maddesinin tüketilmesi sonucu toksik etkisini göstermektedir [3].

Araştırmalar sonucunda, 300.000'den fazla küf türünün bulunduğu, bunlardan yaklaşık 250 kadarının mikotoksin sentezleyebildiği ve belli miktarda olan 20 türün oluşturduğu toksinlerin insan ve hayvanlarda hastalık yapabildiği belirlenmiştir. Aflatoksinler ısıya dirençli olmaları nedeniyle sağlık açısından önem taşımaktadırlar ve aynı zamanda mutajenik ve kanserojenik etkileri bulunmaktadır. Ayrıca aflatoksinlerin siroz, kronik gastrit, Reye sendromu ve bazı solunum sistemi hastalıklarına neden olabildiği belirtilmektedir. Aflatoksinler; B, G ve M ana isimleri ve bunlardan da aflatoksin B1, B2, G1, G2, M1 ve M2 olarak altı ana bileşiktir. Bunlar içerisinde aflatoksin M1 (AFM1) süt ve süt ürünlerinde gıda hijyeni açısından ciddi problemler oluşturmaktadır [4].

Çok sayıda ülkede sütte bulunmasına müsaade edilen aflatoksin M1 limit değerleri maksimum 0,05 ve 0,5 ppb düzeyleri arasında yoğunlaşmıştır. Ülkemizde toplam aflatoksin M1 düzeyi karma yemlerde maksimum 50 ppb ile sınırlandırılırken, aflatoksin M1 için limit değerler Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği çerçevesinde sütlerde maksimum 0,05 ppb, peynirde maksimum 0,25 ppb, bebek mamalarında ise maksimum 0,02 ppb olarak belirlenmiştir [5].

Ülkemizde olduğu gibi pek çok ülkedeki mevzuatlarda, sütteki aflatoksin M1'in kabul edilebilir maksimum limiti 0,05 ppb dir. Dünyadaki aflatoksin M1'in maksimum limitleri ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik ekonomik görüşlerden etkilenmektedir. Avrupa Birliği ve Kodeks Alimentarius çiğ süt ve kuru ya da işlenmiş süt ürünlerindeki aflatoksin M1 düzeyinin 0,05 ppb'yi geçmemesi gerektiğini belirlemiştir. Amerika'da aflatoksin M1 maksimum sınırı ise 0,5 ppb' dir [6].

Türkiye'nin çeşitli illerinde yapılan araştırmalarda birçok süt örneğinde aflatoksin M1 tespit edilmiştir. Ancak Iğdır ilinde üretilen çiğ inek sütlerinde aflatoksin M1 miktarı üzerine bir araştırma yapılmamıştır. Bu çalışma ile Iğdır ilinde üretilen çiğ inek sütlerinin aflatoksin M1 düzeyinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Ayrıca çiğ inek sütü örneklerinde sütün kimyasal özelliklerinden olan ve süt kalitesini de belirleyen % protein, % kuru madde, % yağ ve % kül miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Mikotoksinlerden olan Aflatoksinler, özellikle *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* olmak üzere, diğer bazı *Aspergillus*, *Penicillium* ve *Rhizopus* türleri tarafından oluşturulan kanserojenik, mutajenik, teratojenik ve toksijenik metabolitlerdir [7]. Aflatoksinler *Aspergillus*'un üç türü tarafından üretilebilir, bunlar; *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* ve az miktarda *Aspergillus nomius*'tur. *Aspergillus flavus* sadece aflatoksin B üretirken *Aspergillus parasiticus* ve *Aspergillus nomius* aflatoksin B ile birlikte aflatoksin G üretir [8][9]. Aflatoksinler yüksek miktarda toksisiteye sahip olmalarından dolayı vücuda alındıklarında akut veya kronik olarak seyreden aflatoksikozis denilen mikotoksikozis vakalarına neden olmaktadır [10].

Toksijenik bir küf türünün her suşu toksin üretmeyebilir. Küf gelişimi izlenen her gıda maddesinde aflatoksin içerme şartı yoktur. Burada en önemli olan gelişen mantarın *A.flavus* ve *A.parasiticus* türlerininin olup olmadığıdır [11].

Aflatoksinler sadece 12-42 °C sıcaklıkları arasında ürerler ve optimal sıcaklık 25-35 °C'dir [12,13]. Ancak diğer unsurlara da bağlı olmak şartıyla 7,5-40 °C sıcaklık derecesi aralığında aflatoksin üretilebildiğini bildiren çalışmalar vardır. Yine koşullara bağlı olmak üzere aflatoksin üretim süresi 24 saat ile 4-10 gün arasında değişebilmektedir. aflatoksin üretimi için minimum su

aktivitesinin ise 0,85 olduğu bildirilmiştir [14]. Normal ısılarda son derece dayanıklı olan aflatoksinlerin tümüyle parçalanmaları için 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara gerek vardır ayrıca kısa zamanda yüksek ısıda pastörizasyon ile sütteki aflatoksin miktarında azalma olmaktadır [15].

Aflatoksinler % 15 ve üzeri nem içeren yer fıstığı, mısır ve pamuk tohumu olmak üzere, çeşitli tahıllar, yem ve yem hammaddeleri ile gıdalarda kolayca ürerler ve ortam müsait olunca mikotoksin sentezleyebilmektedir. Mantarlar %12-13'den daha düşük nem seviyesinde yok olmaz, küfün oluşumu engellenerek belirgin derecede azalır ancak toksisitesinde herhangi bir değişiklik olmamaktadır [12].

CO₂ ve O₂ varlığı aflatoksin üretmesi ve küfün oluşumunda etkilidir. Havadaki % 20 CO₂ seviyesi aflatoksin üretimini ve küfün gelişimini belirgin biçimde baskılamaktadır. Havadaki oksijen konsantrasyonunun % 10 azalması aflatoksin üretimini baskılar [16].

Aflatoksinler gıda ve yem maddelerinde çok dayanıklıdır, ancak çok düşük veya yüksek pH'larda (pH<3 ve pH>10), okside edici ajanlar ve oksijen mevcudiyeti olan ortamda UV ışığına bırakıldığında hızla aktivasyonlarını yitirmektedirler [17].

Yemle birlikte alınan AFB1 ile sütte salgılanan AFM1 arasında yüksek düzeyde pozitif ve doğrusal bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir [18,19].

Bazı araştırmacılar araştırmalarında iki adet yüksek verimli (28l/gün) süt ineği ile iki adet düşük verimli (12l/gün) süt ineğinden her birine günde 4mg/kg düzeyinde AFB1 içeren yer fıstığı rasyonundan 2 kg, 18 gün süreyle yedirmişler ve daha sonra bu hayvanlardan elde edilen sütleri günlük olarak AFM1 yönünden kimyasal testlere (ince tabaka kromatografisi yöntemiyle) ve biyolojik deneylere (bir günlük ödek palazları) tabi tutmuşlardır. Bu araştırmada, AFB1'in tüketiminden sonra ilk 12 ile 24 saat içerisinde sütlerde rahatlıkla toksin belirlenmiş ve içeriğinin belli bir süre sonra en yüksek değerine ulaştığı ve sütteki AFM1'in ancak yemlerdeki AFB1'in % 1'i kadar olduğu üç gün sonra ise artık sütteki AFM1'in tayin edilemez düzeye indiği saptanmıştır [20].

Erzurum ili Pasinler ilçe merkezi ve köylerindeki süt sığırcılığı işletmelerinden alınan mısır silajlarının AFB1 ve bu yemi tüketen hayvanların sütlerinin AFM1 içeriği ile aflatoksinin yemden süte geçiş durumunu araştırmışlardır. İncelenen yem örneklerinde AFB1 miktarı ortalama 361,12±94,76 ppt ve süt örneklerindeki AFM1 miktarı ortalama 3,85±3,71 ppt olarak belirlenmiştir. Tüketilen yemdeki AFB1'in % 1,07'sinin süte AFM1 olarak geçtiği saptanmıştır. Süt numunelerinin 6 adedinde (% 8,33) ölçülebilir düzeyde AFM1 tespit edememişlerdir. 66 örnekte (% 91,67) ise Türk Gıda Kodeksi'ne göre kabul edilebilir sınırların altında AFM1 belirlenmiştir [21].

Ankara ve yöresinde üretim yapmakta olan iki ayrı süt fabrikasına işlenmek üzere gelen, çeşitli illere ait 12 ayrı terden alınan toplam 48 adet çiğ inek sütü örneği aflatoksin M1 yönünden incelenmiş olup örneklerin % 70,83'ünün aflatoksin M1 içerdiği ve % 33,3'ünde düzeylerin Türkiye için bildirilen maksimum limit değerinin (0,05 ppb) üzerinde olduğu belirlenmiştir [22].

Van'da üretilen süt ve süt ürünlerinde aflatoksin M1 düzeylerini incelemiş, sütlerin % 87,8'nin aflatoksin M1 içerdiğini ve bunların % 44,3'nün de 0,05 ppb' nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir [23].

Trakya Bölgesi'ndeki sütün kontaminasyon derecesini ölçmek için yapılan çalışmada, 135 adet çiğ süt örneğinden 116'sında (% 86) aflatoksin M1 bulunduğu tespit edilmiştir. aflatoksin M1 bakımından pozitif çıkan örneklerden sadece 1 tanesi (% 0,74) yasal limitin üzerindedir. Pozitif örneklerde saptanan aflatoksin M1 miktarları 0,001-0,068 ppb arasında değişirken, genel ortalama 0,008 ppb olarak tespit edilmiştir [24].

Aflatoksin M1 ile kontamine edilmiş sütlerden koyulaştırılmış süt ve sprey kurutma ile yağsız süttozları üretilerek proses aşamalarının aflatoksin M1 içeriklerine olan etkilerini belirlemek için yapılan araştırmada, 1,5 µg/L AFM1 katkılı sütler için pastörizasyon, koyulaştırma ve kurutmanın sütlerin aflatoksin M1 içeriklerinde sırasıyla % 15,93, % 40,12 ve % 67,57'lik bir kayba neden olduğunu, 3,5 µg/L AFM1 katkılı sütler için ise aflatoksin M1 kayıplarının sırasıyla % 11,71, % 34,55 ve % 58,69 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresi (3 ve 6 aylık) sonrasında 1,5 µg/L AFM1 katkılı sütlerden üretilen süttozlarının Aflatoksin M1 içeriklerinde sırasıyla % 1,43 ve % 5,18'lik bir azalış saptanırken 3,5 µg/L aflatoksin M1 katkılı sütlerden üretilen süttozlarının Aflatoksin M1 içeriklerinde söz konusu azalışların % 1,48 ve % 3,82 düzeyinde olduğunu tespit edilmiştir [25].

Yapılan bir araştırmada süt tozu, beyaz peynir ve yoğurt üretiminde aflatoksin M1 katkılı hammadde sütlere uygulanan ısı işlemlerin (72°C'de 10 dk., 72°C'de 2 dk. ve 95°C'de 5 dk.) başlangıçtaki aflatoksin M1 konsantrasyonlarında 1,5 µg/l M1 katkılı sütler için sırasıyla % 15,93, % 12,54 ve % 17,93 düzeyinde 3,5 µg/l aflatoksin M1 katkılı sütler için ise sırasıyla % 11,71, % 9,07 ve % 16,06 düzeyinde azaldığını tespit edilmiştir. Isıl işlem uygulamasıyla sütlerin Aflatoksin M1 içeriklerinde görülen azalışlar istatistiksel bakımdan da $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunduğunu, süt tozu, beyaz peynir ve yoğurt üretimi sonrasında hammadde sütlerin aflatoksin M1 içeriklerinde 1,5 µg/l aflatoksin M1 katkılılar için sırasıyla % 67,57, % 44,06 ve % 38,35 düzeyinde, 3,5 µg/l aflatoksin M1 katkılılar için ise sırasıyla 58,69, % 40,87 ve % 39,40 düzeyinde aflatoksin M1 kaybı olduğunu bildirmişlerdir. Süt tozlarının aflatoksin M1 içeriklerinde 6 ay depolama sonrasında 1,5 µg/l ve 3,5 µg/l aflatoksin M1 katkılı süt tozları için sırasıyla % 5,18 ve % 3,82 düzeyinde bir azalış tespit etmişlerdir. Peynirlerin 3 ay süreyle depolanmaları sonrasında ise 1,5 µg/l ve 3,5 µg/l aflatoksin M1 katkılı peynirlerin aflatoksin M1 içeriklerinin sırasıyla % 7,85 ve % 9,51 düzeyinde azaldığını, benzer şekilde 2 hafta depolanan yoğurtların aflatoksin M1 içerikleri de 1,5 µg/l ve 3,5 µg/l aflatoksin M1 katkılı yoğurtlar için % 3,65 ve % 1,76 düzeyinde azaldığını bildirmişlerdir. Her üç üründe de depolama sürecinde aflatoksin M1 içeriklerinde görülen azalışların istatistiksel bakımdan önemsiz olduğu ($p > 0,01$) bulunmuştur [26].

Yapılan bir diğer çalışmada 85 adet pastörize süt örneğini aflatoksin M1 miktarlarının tespit edilmesi amacıyla analiz edilmiştir. 75 numunenin (% 88,23) Aflatoksin M1 ile kontamine olduğu ve bu numunelerden 48'inin (% 64) aflatoksin M1 düzeylerinin yasal limitleri aştığı tespit edilmiştir [27].

Aydın ili ve ilçelerindeki mandıralardan, piyasada satılmak üzere üretilen süt ve süt ürünleri, HPLC (Yüksek Performanslı Likit Kromatografi) yöntemiyle aflatoksin M1 düzeyleri incelenmiştir. Bu amaçla 26 mandıraya ait, 13 adet süt 6 adet kaşar peyniri, 6 lor peyniri, 7 beyaz peynir, 6 tulum peyniri ve 9 yoğurt olmak üzere toplam 47 adet numune aflatoksin M1 yönünden incelenmiştir. Sonuç olarak incelenen örneklerde ortalama 0,105 düzeyinde aflatoksin M1 belirlenmiştir. Aflatoksin M1 aralığı 0,027-0,250 ppb arasında saptanmıştır. İncelenen süt örneklerinin % 61,5'i, yoğurt örneklerinin % 77,7'si ve peynirlerin % 4'ünün yasal olarak belirlenen sınırların üzerinde olduğu saptanmıştır [2].

Kilis'teki çiftliklerden elde edilen toplam 110 keçi sütü örneklerinde ELISA yöntemiyle aflatoksin M1 tespiti amacıyla yapılan çalışmada, aflatoksin M 17 (% 15,46) örnekte belirlenemezken, 93 (% 84,54) süt örneğinde farklı düzeylerde bulunmuştur. Aflatoksin M1 110 süt örneğinin 70'inde 5,16–116,78 ng/l düzeyleri arasındaki

yoğunluklarda belirlenmiştir. Örneklerin 7'sinde (% 6,36) belirlenen AFM1 düzeyleri Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen maksimum kabul edilebilir düzeyden (50 ng/l) daha yüksek düzeyde bulunmuştur [6].

36 UHT süt, 18 beyaz peynir, 17 kaşar peyniri, 10 tulum peyniri, 10 eritme peyniri ve 9 dil peyniri olmak üzere toplam 100 örnekten UHT süt ve peynir örneğinin 67'sinde (% 67) farklı düzeylerde aflatoksin M1 tespit etmişler ve örneklerin 13'ünde (% 13) Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ'de belirtilen düzeylerden daha yüksek bulunduğunu bildirmişlerdir. aflatoksin M1 tespit edilen UHT süt numunelerinin % 5,6'sı, beyaz peynir numunelerinin % 5,6'sı, kaşar peyniri numunelerinin % 29,4'ü ve dil peyniri numunelerinin % 55,5'inin yasal limitlerin üzerinde olduğunu belirtmişlerdir [4].

Erzurum'da UHT sütlerde aflatoksin M1 oluşumunu araştırmak için yapılan bir çalışmada Erzurum şehir merkezindeki marketlerden temin edilen toplam 150 UHT süt örneği aflatoksin M1 bakımından incelenmiştir. Araştırma sonucunda UHT süt örneklerinin % 59'unun aflatoksin M1 içerdiğini, 16 numunenin (%10,7) aflatoksin M yönünden Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği tarafından düzenlenen yasal limitleri aştığı tespit edilmiştir [28].

Diyarbakır ilinde üretilen ve açıkta satışa sunulan örgü peyniri örneklerinde aflatoksin M1 oralarının tespitine yönelik yapılan çalışmada incelenen örneklerde aflatoksin M1 varlığı % 46,67 olarak bulunmuş olup örgü peynirlerinin % 14,44'ünde Türk Gıda Kodeksi'nce izin verilen değerlerden daha yüksek düzeyde aflatoksin M1 bulunmuştur [29].

Erzincan ilinde tüketime sunulan UHT süt ve peynir örneklerinde aflatoksin M1 varlığını ve düzeylerini belirlemek amacıyla yapılan bir araştırmada, 36 UHT süt, 18 beyaz peynir, 17 kaşar peyniri, 10 tulum peyniri, 10 eritme peyniri ve 9 dil peyniri olmak üzere toplam 100 örnek ELISA yöntemiyle analiz edilmiştir. Analiz edilen UHT süt ve peynir örneğinin 67'sinde (% 67) farklı düzeylerde aflatoksin M1 tespit edilmiş ve örneklerin 13'ünde (% 13) Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ'de belirtilen düzeylerden yüksek olduğu bulunmuştur [30].

Karaman ve Konya illerinde tüketilen geleneksel peynir çeşitlerinden Divle tulum peynirinde aflatoksin M varlığını ve seviyesini ortaya koymak amacıyla yapılan bir araştırmada, 55 peynir örneğinin ELISA tekniği ile aflatoksin M analizleri yapılmış ve örneklerin 10 tanesinde (% 8.18) 5,15 ng/kg ile 26.44 ng/kg arasında değişen miktarlarda ortalama 10,835±6,70 ng/kg aflatoksin M1 belirlenmiştir. Aflatoksin M1 örneklerin 23 tanesinde (% 41,82) 5 ng/kg'ın altında bulunurken, 22 tanesinde (% 40,0) ise aflatoksin M1 tespit edilememiştir [31].

Van ilinde tüketime sunulan UHT sterilize inek sütlerinde aflatoksin M1 varlığını ve seviyesini ortaya koymak amacıyla çalışma yapmışlardır. Bu amaçla Van ilinde bulunan süpermarketlerde satışa sunulan 25 adet tam yağlı ve 25 adet de yarım yağlı olmak üzere toplam 50 adet UHT sterilize süt örneği aflatoksin M1 miktarı ve seviyesi yönünden ELISA tekniği ile incelenmiştir. Analize alınan 25 adet tam yağlı UHT sterilize inek sütü örneğinden 23 tanesinde (% 92) aflatoksin M1 düzeyi 22,57 ile 76,58 ng/l arasında ortalama 42,78±14,81 ng/l olarak bulunurken, 2 tanesinde (% 8) ise 80 ng/l'den yüksek seviyede aflatoksin M1 tespit edilmiştir. İncelenen 25 adet yarım yağlı UHT sterilize inek sütü örneğinin ise 21 tanesinde (% 84) aflatoksin M1 düzeyi 7,61 ile 58,78 ng/l arasında ortalama 38,73±10,98 ng/l olarak bulunurken, 4 (% 16) örnekte ise 80 ng/l'den yüksek seviyede aflatoksin M1 olduğu tespit edilmiştir. Analize alınan tam yağlı UHT sterilize süt

örneklerinin 9 tanesinin (%36), yarım yağlı UHT sterilize süt örneklerinin ise 7 tanesinin (% 28) aflatoksin M1 seviyesi yönünden Türk Gıda Kodeksi'nde süt için verilen limitlere (0,05 ppb) uygun olmadığı bulunmuştur [32].

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada incelenen 25 adet Çiğ inek sütü numunesi, Iğdır ili merkez ve Tuzluca, Aralık ve Karakoyunlu ilçelerinde çiğ süt üreticilerinden inekler meraya çıkmadan önce mart ayı başlarında tedarik edilmiştir. Süt numuneleri en az 250 ml olacak şekilde aseptik şartlar altında steril ağzı kapaklı plastik kaplara alınarak yaklaşık +4 °C'lik soğuk termokaplar ile laboratuvara getirilmiş +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilerek kısa sürede analize tabi tutulmuşlardır.

2.2. Metot

Çiğ süt örneklerinin kuru madde oranları gravimetrik yöntemle [33], yağ oranları Gerber yöntemi kullanılarak [34], protein içerikleri mikro Kjeldahl yöntemiyle [35], kül miktarları gravimetrik metotla [36] ve aflatoksin M1 miktarı tespiti ise Süt ve süt tozu örneklerinde İmmunoafinite kolonu ile temizlenip yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) belirlenmiştir [37].

Mobil faz	: Su + Asetonitril (75/25) v/v
Cihaz	: Agilent 1200 HPLC
Kolon	: S5 ODS-2-250 A C18 (250mm x 4,6mm)
Dalga Boyu	: Ex; 365 nm, Em; 435 nm
Enjeksiyon Hacmi	: 100 µL
Akış	: 1 mL/dak.
Kolon fırın sıcaklığı	: 23°C

Çiğ süt örneklerinde, analiz yapılan parametrelere ait ortalama miktarlar hesaplanmış ve standart sapma değerleriyle birlikte ifade edilmiştir. Analizi yapılan parametrelere ait minimum ve maksimum değerler de verilmiştir.

3. Bulgular

Analiz edilen çiğ süt örneklerine ait kuru madde, yağ, yağsız kuru madde, protein, kül ve aflatoksin M1 miktarları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Analiz edilen çiğ süt örneklerine ait kuru madde oranları % 7,55 ile % 13,50 arasında ortalama $11,77 \pm 1,27$ olarak bulunmuştur. Sütün kuru madde oranına ineğin ırkı, yaşı, beslenme durumu, sıcaklık, hava nemi, ışık, laktasyon, mevsim ve hastalık durumu vb. kriterler etki etmektedir. İnek sütlerinde kuru madde oranları % 10,5 - % 15 arasında değişmektedir. Sadece alınan bir numunede tespit edilen kuru madde oranı (%7,55) çok düşük olup bu değer örneğe hile amaçlı su katılmış olabileceğini göstermektedir.

Analiz yapılan çiğ süt örneklerine ait yağ oranları % 2,60 ile % 4,25 arasında ortalama $3,19 \pm 0,52$ olarak tespit edilmiştir. Süt yağı oranının azalması üretilen süt ürünlerin kalitesini doğrudan etkileyen bir faktör olduğu bilinmektedir. Yağ oranının azalması ile randıman kaybı olur ve ürün kalitesi düşer. Bu durumda işletmelerin ekonomik kayıpları kaçınılmaz olmaktadır. İnek Sütünün yağ miktarı başta ırkı olmak üzere çeşitli faktörlerin etkisi altında değişiklik göstermekte olup % 2,5-6 arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin % yağ oranları literatürlere uygun değerler arasında bulunmuştur.

Tablo 1. Süt örneklerine ait kuru madde, yağ, yağsız kuru madde, protein, kül ve aflatoksin M1 miktarları

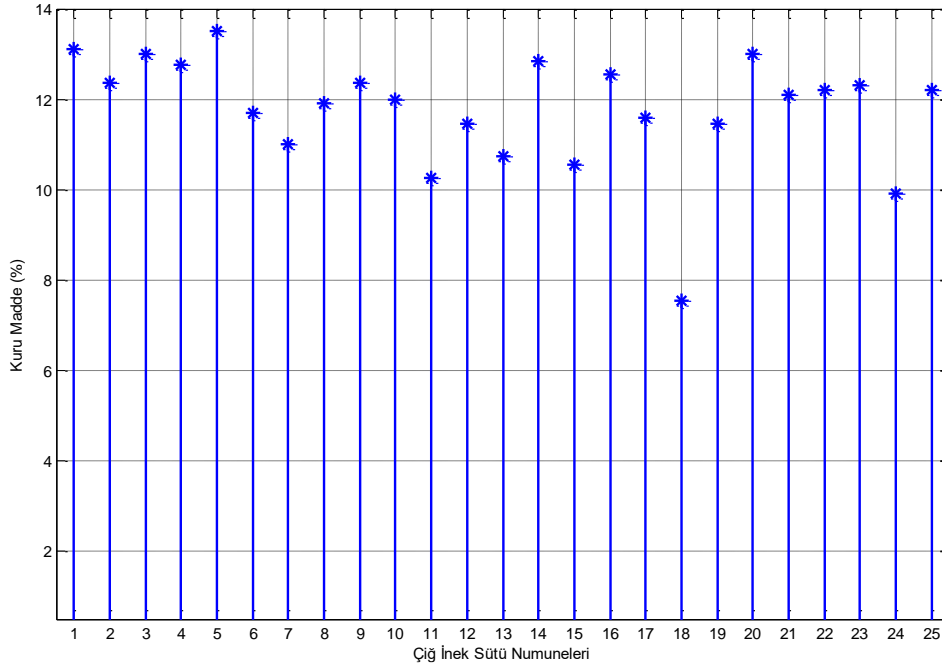
Örnek No	Kuru madde (%)	Yağ %	Yağsız kuru madde (%)	Protein (%)	Kül (%)	Aflatoksin M1(ppb)
1	13,10	3,05	10,05	3,75	0,89	0,104
2	12,35	3,05	9,30	3,29	0,62	0,081
3	13,00	3,15	9,85	3,30	0,62	0,405
4	12,75	3,00	9,75	3,18	0,77	0,226
5	13,50	4,25	9,25	3,06	0,78	0,072
6	11,70	3,10	8,60	3,80	0,67	0,212
7	11,00	2,65	8,35	3,75	0,83	0,081
8	11,90	2,65	9,25	3,50	0,74	0,093
9	12,35	4,10	8,25	3,05	0,81	0,104
10	12,00	3,35	8,65	3,60	0,94	0,170
11	10,25	2,65	7,60	3,14	0,76	0,081
12	11,45	3,15	8,30	3,10	1,23	0,136
13	10,75	2,95	7,80	3,14	0,83	0,100
14	12,85	4,05	8,80	3,38	0,78	0,106
15	10,55	2,60	7,95	3,16	0,67	0,460
16	12,55	3,95	8,60	2,98	0,85	0,199
17	11,60	3,95	7,65	2,50	0,65	0,175
18	7,55	2,70	4,85	2,56	0,31	0,127
19	11,45	3,15	8,30	3,12	0,58	0,089
20	13,00	3,10	9,90	2,60	0,80	0,022
21	12,10	3,05	9,05	3,08	1,10	0,018
22	12,20	2,65	9,55	3,03	0,83	0,036
23	12,30	3,10	9,20	3,64	0,65	0,125
24	9,90	2,60	7,30	2,92	0,73	0,031
25	12,20	3,85	8,35	3,12	0,80	0,045
Min.	7,55	2,60	4,85	2,50	0,31	0,018
Mak.	13,50	4,25	10,05	3,80	1,23	0,460
Ort.	11,77	3,19	8,58	3,19	0,77	0,132
S.Sp.	1,27	0,52	1,09	0,35	0,17	0,107

Analiz edilen çiğ süt örneklerine ait protein oranları % 2,50 ile % 3,80 arasında ortalama $3,19 \pm 0,35$ düzeyindedir. İnek sütünün protein oranı % 2,8–5 arasında değişmektedir. Türk Gıda Kodeksi Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği' ne göre çiğ süt en az % 2.8 protein içermelidir. Araştırmada incelenen çiğ sütlere ait protein oranları genel % 2,8 değerinden yüksek çıkmıştır. Kuru maddesi düşük bir kaç örnekte protein miktarının düşük çıkması beklenen bir durumdur. Bazı ineklerin cinsi de sütün protein oranını etkilemektedir.

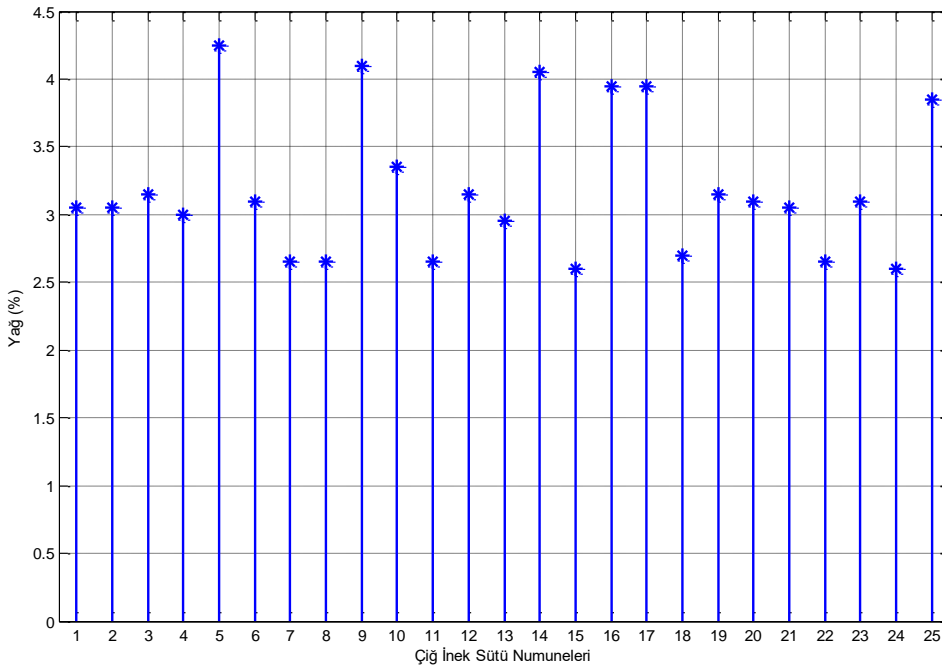
Analiz edilen çiğ süt örneklerine ait kül oranları % 0,31 ile % 1,23 arasında ortalama $0,77 \pm 0,17$ olarak bulunmuştur. Süt veren hayvanın ırkına, laktasyon durumuna, mastitisli olup olmamasına, beslenmesine ve mevsime göre değişimle beraber genellikle sütte kül

miktarı % 0,6–0,9 arasında değişmektedir. Ayrıca sütteki kül miktarı sütte yapılan hileyi de gösterebilmektedir. Bir numunede bu durum belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Sütte kül miktarının çok düşük olması süte hile amaçlı su katılmış olabileceğinin bir göstergesidir.

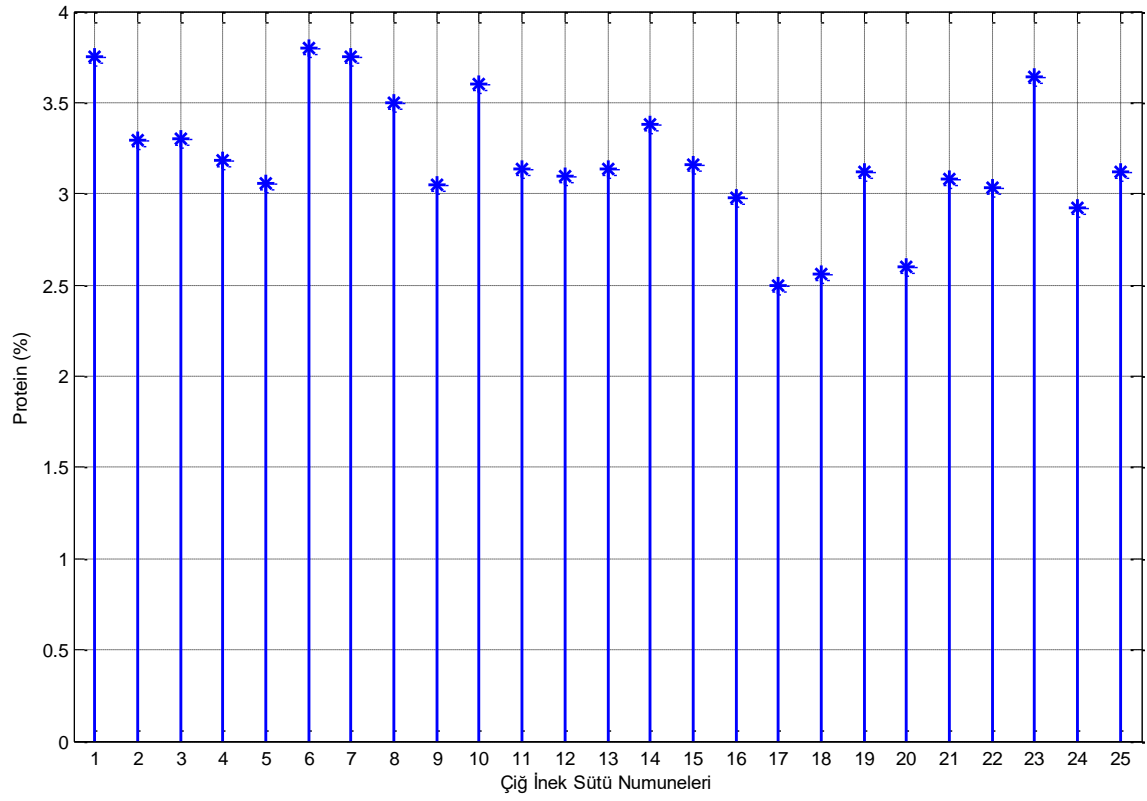
Analizi yapılan çiğ inek sütü örneklerinde aflatoksin M1 miktarları 0,460 – 0,018 ppb arasında olup, ortalama 0,132 ppb $\pm 0,107$ olarak bulunmuştur. Ülkemizde çiğ süt tebliğinde yer alan maksimum limit 0,05 ppb'dir. Analiz sonuçlarına göre 25 numunenin 20 tanesi (% 80) maksimum limitin üzerinde çıkmıştır. Ancak 5 tane çiğ süt numunesi (% 20)' nin altında çıkmış olup sadece bu 5 numune çiğ süt tebliğine uygunluk arz etmektedir. Bu durum süt numunesi alınan ineklerin beslendiği yerlerde oluşan aflatoksin B1'den kaynaklanmaktadır.



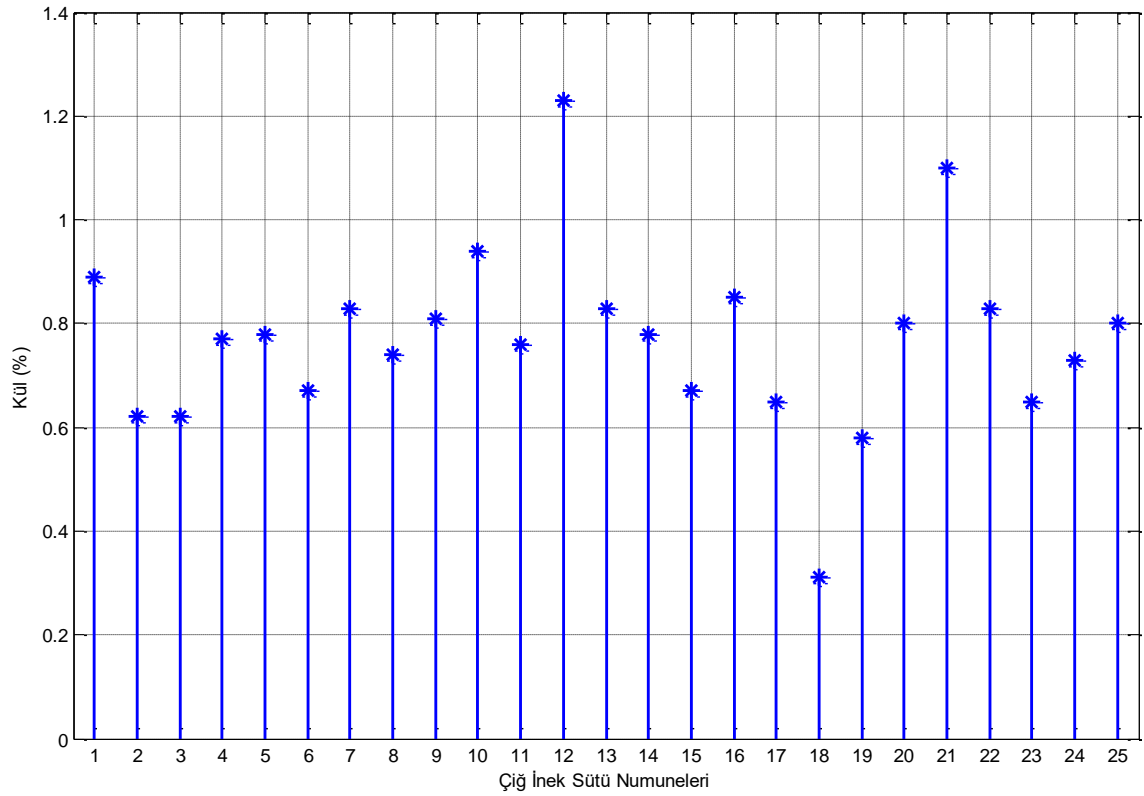
Şekil 1. Süt örneklerine ait % kuru madde miktarları



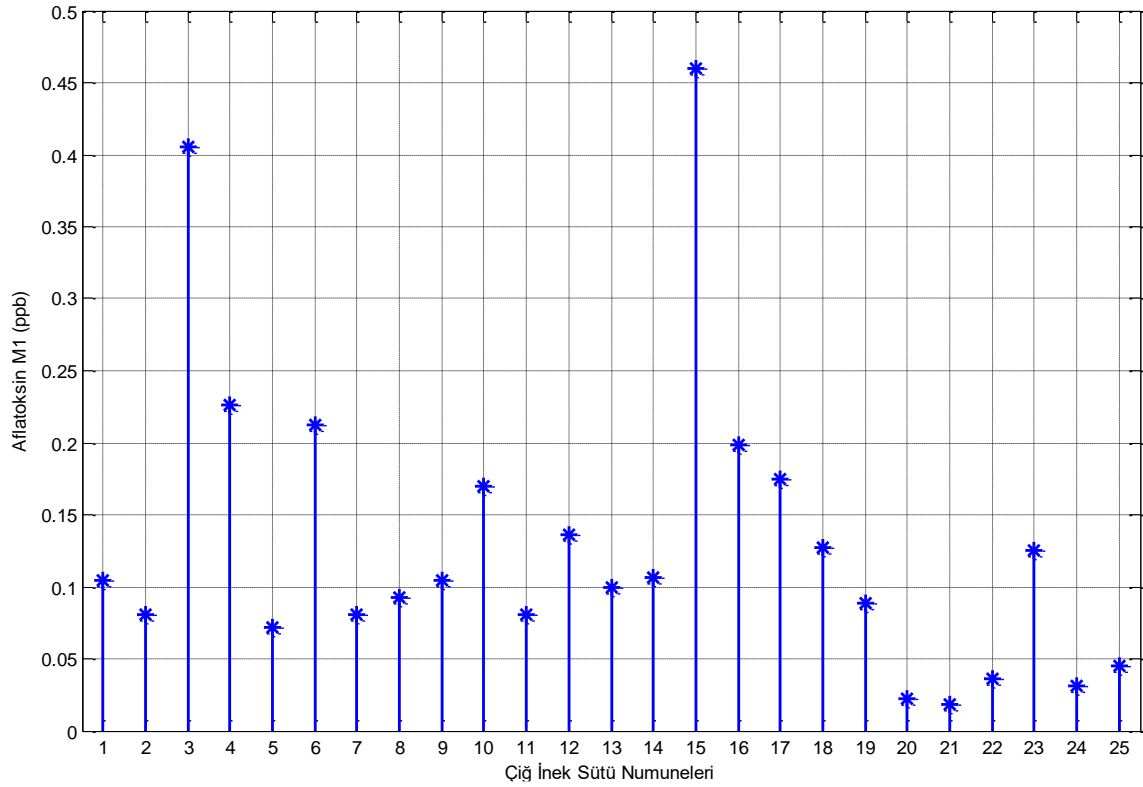
Şekil 2. Süt örneklerine ait % yağ miktarları



Şekil 3. Süt örneklerine ait % protein miktarları



Şekil 4. Süt örneklerine ait % kül miktarları



Şekil 5. Süt örneklerine ait aflatoksin M1 miktarları (ppb)

4. Tartışma ve Sonuç

Yaptığımız araştırma sonucunda çiğ inek sütlerinde kuru madde, yağ, protein ve kül değerleri genel olarak normal sınırlar içerisinde ve daha önce yapılan çalışmalarla benzerlik arz etmektedir. Yapılan bu çalışma Iğdır'daki çiğ inek sütlerinden aflatoksin M1 miktarının belirlenmesi açısından ilk olma özelliği taşımaktadır.

Yaptığımız çalışmada elde edilen aflatoksin M1 miktarları; Akdemir ve Altıntaş [22], Bakırcı [23], Özsunar [24], Sezgin [25], Sezgin [26], Çelik ve ark. [27], Kök [2], Özdemir [6], Kireççi ve ark. [4], Erkan ve ark. [29], Atasever ve ark. [28], Gücükoğlu ve ark. [30], İşleyici ve ark. [31] [32] tarafından bulunan sonuçlardan daha yüksek miktarda aflatoksin M1 tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlar yani 25 numunenin 20 tanesi (% 80) Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ de yer alan çiğ inek sütleri yasal limitinin üzerinde çıkmıştır. Ancak sadece 5 tane çiğ süt numunesi (% 20) Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ de yer alan çiğ inek sütleri yasal limiti olan maksimum 0,05 ppb nin altında çıkmıştır.

Bunun en büyük nedeni yemlerde oluşan aflatoksin B1 dir. Bilinçsiz tarım yapılan özellikle nem miktarının fazla olduğu yerlerde hayvan yemleri optimal şartlarda üretilmemekte ve muhafaza edilememektedir. Sağlıklı beslenmede önemli bir yere sahip olan sütte oluşan aflatoksin M1 in gıda güvenliği ve halk sağlığı yönünden potansiyel risktir. Süt sağılan ineklere verilen yemlerin aflatoksin B1 oluşumunun önlenmesi için hijyenik şartlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışma ile elde edilecek sonuçların; sağlıklı süt tüketimi için gerekli önlemlerin alınması yönünden konuyla ilgili kamu kuruluşları ile sektöre katkı sağlayacağı ve toplumu bilinçlendirme de farkındalık oluşturacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu araştırma projesine (2013-FBE-L05) destek veren Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve personellerine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Topçu S.Ö., Ankara Sokak Sütü ve Peynir Örneklerinden Maya İzolasyonu, Sütlerden Aflatoksin M1 Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [2] Kök Z., Aydın İli ve Çevresinde Üretilen Süt ve Süt Ürünlerinde Aflatoksin Varlığının Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, 2006.
- [3] Charles R., Hurburg J. R., "Mycotoxins in the Grain Market" World Grain, October, 23-26. 1995.
- [4] Kireççi E., Savaşçı M. ve Ayyıldız A., Sarıkamış'ta Tüketilen Süt ve Peynir Ürünlerinde Aflatoksin M1 Varlığının Belirlenmesi. İnfeksiyon Dergisi (Turkish Journal of Infection) 2007; 21 (2): 93-96, 2007.
- [5] Anonim, Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Resmi Gazete, 29.12.2011-28157, 2011.
- [6] Özdemir M., Determination of Aflatoxin M1 Levels in Goat Milk Consumed in Kilis Province. Ankara Üniv Vet Fak Derg, 54: 99-103, 2007.
- [7] Günşen U., Büyükyörük İ., Piyasadan Temin Edilen Taze Kaşar Peynirlerinin Bakteriyolojik Kaliteleri ile Aflatoksin M1 Düzeylerinin Belirlenmesi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences. 27: 821-825, 2001.
- [8] Henry S.H., Whitaker T., Rabbani I., Bowers J., Park D., Price W., Bosch F.X., Pennington J., Verger P., Yoshizawa T., Van Egmond H., Jonker M.A., Coker R., Safety Evaluation of Certain Mycotoxins in Food; Who Food Additives Series. 47: 3-9, 2001.

- [9] Abdulrazzaq Y.M., Nawal O., Ahmed I., Fetal Exposure to Aflatoxins in The United Arab Emirates. *Annals of Tropical Paediatrics*. 22: 3-9, 2002.
- [10] Gürses M., Erdoğan A., Sert S., Farklı Depolama Şartlarının *Aspergillus Parasiticus* NRRL 2999 Küf Suşu İle Aşıl原因an Tulum Peynirinde Aflatoksin Oluşumu Üzerine Etkisi. *Turk J. Vet. Anim. Science*. 28: 233-238, 2002.
- [11] Anonim. <http://www.biyolojigunlugu.com> (15.02.2015), 2012.
- [12] Cassel E.K., Campbell B., Draper M., Epperson, B., Aflatoxins, Hazards in Grain / Aflatoxicosis and Livestock. FS 907. 2001.
- [13] Herrman T., Mycotoxins in Feed Grains and Ingredients. Kansas State University. MF-2061. Feed Manufacturing. S: 1-3. 2002.
- [14] Ünlütürk A., Turantaş F., Gıda Mikrobiyolojisi. Mengi Tan Basımevi Çınarlı-İzmir. S: 155-156, 1999.
- [15] Harris B., Staples C.R., The Problems of Mycotoxins in Dairy Cattle Rations. Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, 1992.
- [16] Ruiqian L., Qian Y., Thanaboripat D., Thansukon P., Biocontrol of *Aspergillus Flavus* and Aflatoxin Production. *KMITL Science Journal*, 4-1, 2004.
- [17] Özkaya Ş. ve Temiz A., Aflatoksinler: Kimyasal Yapıları, Toksisiteleri ve Detoksifikasyonları. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, Cilt: 01, Sayı: 01, s: 1-2, 2003.
- [18] Masri M.S., Page J.R., Garci V.C., Modification of Method for Aflatoxins in Milk. *J. Assoc. Anal. Chem.*, 52 (3): 641-643, 1969.
- [19] Van Egmond H.P., Aflatoxin in milk, The Toxicology of Aflatoxins. Human Health, Vet. Agric. Sig. Acad. Press. Inc., s: 365-381, 1994.
- [20] Van Der Linde J.A., Frens A.M., De Jongh M., Vles R.O., Inspection of From Milk Cows Fed Aflatoxin-Containing Groundnut Meal. *Tiejd Schr.-Diergeneesk*, 89: 1082-1088, 1964.
- [21] Karakaya Y., Atasever M., Mısır Silajında Aflatoksin B1 Varlığının ve Süte Geçme Durumunun Araştırılması. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16 (Suppl-A): 123-127, 2010.
- [22] Akdemir Ç. ve Altıntaş A., Ankara'da İşlenen Sütlerde Aflatoksin M1 Varlığının ve Düzeylerinin HPCL ile Araştırılması. *Ankara Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 51: 175-179, 2004.
- [23] Bakırcı İ., A study on the occurrence of aflatoxin M1 in milk and milk products produced in Van province of Turkey. *Food Control*, 12: 47-51, 2001.
- [24] Özsunar A., Trakya Bölgesi'nde Üretilen İnek Sütlerinde Aflatoksin M1 Varlığı. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Tekirdağ, 2005.
- [25] Sezgin E., Koyulaştırılmış Süt ve Süt Tozlarının Aflatoksin M1 İçeriklerine Proses Aşamaları ve Depolamanın Etkisi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri. Ankara, 2002-07-11-057, 2004.
- [26] Sezgin E., Bazı Süt Ürünlerinin Aflatoksin M1 Düzeyi ve Prosesteki Değişimi. *Tarım, Ormanlık ve Veterinerlik Araştırma Grubu*. 65479/ PR- 2004-509, 2004.
- [27] Çelik T.H., Sarımehtemoğlu B., Küplülü Ö., Aflatoxin M1 contamination in aseptically milk. *Vet. arshiv* 75: 57-65, 2005.
- [28] Atasever A.M., Adıgüzel G., Atasever M., Özlü H. ve Özturan K., Occurrence of Aflatoxin M1 in UHT Milk in Erzurum-Turkey. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 16 (Suppl A): 119-122, 2010.
- [29] Erkan M.A., Vural A., Güran H.Ş., Diyarbakır Örgü Peynirinde Aflatoksin M1 ile Verotoksin 1 ve 2 Varlığının Araştırılması. *Dicle Üniv. Vet. Fak. Derg.* 2009: 1 (1): 19-25, ISSN: 1308-0679, 2009.
- [30] Gücükoğlu A., Çadırcı Ö., Özpınar N., UHT Süt ve Peynir Örneklerinde Aflatoksin M1 Varlığının Belirlenmesi. *Etlik Vet. Mikrobiyol. Derg.*, 21: 45 - 50, 2010.
- [31] İşleyici Ö., Sancak Y.C. ve Morul F., Divle Tulum Peynirinde Aflatoksin M1 Düzeyi Üzerine Bir Araştırma. *YYU Veteriner Fakültesi Dergisi*, 22 (2): 105 - 110, 2011.
- [32] İşleyici Ö., Sancak Y.C. ve Morul F., Van'da Tüketime Sunulan UHT Sterilize İnek Sütlerinde Aflatoksin M1 Düzeyinin Araştırılması. *YYU Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2012, 23 (2): 65 - 69, 2012.
- [33] Anonim, <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/gida/moduller/SutVeSutUrunleriAnalizleri2.pdf> (20.10.2015), 2010.
- [34] Anonim, TS 8189 - Süt Yağ Tayini- Gerber Metodu (Rutin Metod), Ankara, 1990.
- [35] Anonim, Milk Determination of Nitrogen Content. IDF Standard 20B. International Dairy Federation, Belgium, 1993.
- [36] Kurt A., Süt ve Mamülleri Muayene ve Analiz Metodları Rehberi" Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Erzurum, Yayın No:18, 1984.
- [37] Anonim, TS EN İSO 14501. Süt ve süt tozu-Aflatoksin M1 muhtevası tayini- İmmunoafinitite kromatografi ile temizleme ve yüksek performanslı sıvı kromatografi ile tayini, Ankara, 2002.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Nesne tespit ve takip metotları: Kapsamlı bir derleme

Kazım HANBAY*¹, Hüseyin ÜZEN¹

Özet

Görüntü işleme dijital bir görüntü içerisindeki önemli bilgilerin okunması, çıkartılması ve işlenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Görüntü içerisinde bulunan bir nesne ya da bir ortam hakkında insan görme sistemine benzer şekilde nitel bilgiler edinilmesi ve kullanılması görüntü işlemenin temel amaçlarındandır. Görüntülerde bulunan nesnelerin tespiti, tanımlanması, sınıflandırılması ve takibi gibi ihtiyaçları karşılayacak birçok yöntem geliştirilmiştir. Özellikle görüntülerdeki hedef nesnenin bulunması ve ileriki zaman dilimlerinde bu nesnenin kaybedilmemesi birçok alandaki uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Takip edilecek nesnenin değişken bir ortam içinde bulunması nesne takibi ve analizini zorlaştıran temel problemdir. Bu problemleri çözmek ve nesnenin başarılı bir şekilde takip edilmesi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada nesne takibi için güncel ve yaygın kullanılan yöntemler ele alınmıştır. İncelenen yöntemler güçlü/zayıf yönleri ile irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nesne izleme, arka plan çıkarma, nesne algılama, performans analizi, nesne sınıflandırması, derin öğrenme

Object detection and tracking methods: A comprehensive review

Abstract

Image processing is a method for reading, extracting, and processing important data in a digital image. One of the fundamental part of the image processing is collecting knowledge acquisition about recognized objects and environments in the image like human vision system. Many methods are developed to meet the needs of detection, identification, classification and tracking of objects in images. Especially, finding the target object in the images and following this object in the future time periods is frequently used in many applications. One of the main problems which makes object tracking and analysis difficult is tracking the object in a changing environments. Several effective methods are developed in order to solve these kinds of problems. In this paper, current and widely used methods for object tracking are discussed and those methods were examined with their strengths and weaknesses.

Keywords: Object tracking, background subtraction, object detection, performance analysis, object classification, deep learning

1. Giriş

Günümüzde gelişen teknoloji sayesinde kamera ve gelişmiş bilgisayarların edinilmesi oldukça kolaylaşmış ve bunun sonucunda her an bir görüntü ya da bir video kaydedilmesi olağan bir durum haline gelmiştir. Bu dijital ortama geçiş ile elde edilen görüntü verisinin analizi ve sonuçların çıkartılması ayrı bir öneme sahip olmuştur. Görüntü işleme teknikleri ile ham görüntü verilerinden anlamlı sonuçlar çıkartılabilmektedir. Örneğin akıllı telefonlardaki kameralar sayesinde yüz tanımlama [1] veya trafikteki araçların plaka tespiti [2] gibi günlük uygulamalar görüntü işleme alanının en belirgin uygulamalarındandır.

Görüntü işleme uygulamalarının önemli konulardan biri de nesne takibidir [3]. Nesne takibi bir görüntü dizisi ya da bir videodaki önceden belirlenmiş ya da belirlenmemiş [4] nesnelerin konum, hız veya doğrultu gibi bilgilerinin edinilmesidir. Nesne takip yöntemleri literatürde oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bir video içerisindeki arka arkaya

gelen iki imgenin birbirinden çıkarılması gibi basit uygulamalardan başlayarak günümüzde popüler olan derin öğrenme [5] yöntemlerine kadar pek çok yöntem bulunmaktadır [6]. Mevcut video içerisinde nesnenin bulunduğu ortamın arka planının çıkartılmasıyla nesne hareketi takip edilebilir [7]. Yine bir görüntü dizisindeki takip edilecek nesnenin arka plan ve nesne olarak sınıflandırılmasıyla nesne takibi sağlanabilmektedir [8].

Günümüzde dinamik ortam ve değişen ışık koşullarında bile gerçek zamanlı olarak nesne takibi yapan derin öğrenme yöntemleri oldukça önem kazanmıştır. Derin öğrenme, yapay sinir ağları tabanlı doğrusal olmayan dönüşümlerden oluşan sinir katmanları kullanarak verilerdeki üst düzey soyutlamaları modellemeye dayanan bir makine öğrenmesi tekniğidir. Derin yapay sinir ağları giriş çıkış katmanları, bu katmanlar arasında bulunan gizli katmanlardan ve katmanlar arasında geçişi sağlayan bağlantılardan oluşmaktadır. Derin öğrenme yöntemleri birçok görevde en iyi performans sağlayabilmektedir [5]. Son zamanlarda artan işlem gücü ve grafik işlemcilerdeki gelişmelere paralel olarak, derin öğrenme yöntemleri, büyük veri analizinde, konuşma

¹ Bingöl Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: kazimhanbay@gmail.com

tanımlama [9], görüntü sınıflandırması [10] ve nesne takibi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaya başlamıştır. Bazı şirketler (ör. Google [11] ve Facebook [12]) ayrıca büyük miktarda veriyi günlük olarak toplamak ve analiz etmek yoluyla derin öğrenme ile ilgili projeleri başlatmıştır [5]. Eğitimlerinin zaman alıcı olmasına rağmen sonuçları oldukça başarılıdır.

1.1. Nesne takip yöntemlerinin sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler

Yapılan nesne takip çalışmalarında sonuçların değerlendirilmesi için en yaygın kullanılan metotlardan biri hassasiyettir (Precision). Bu metot video üzerinde çalıştırılan yöntemin belirli olan tüm nesnelere bulduğu nesnelere doğru bulunma oranı şeklinde tanımlanabilir. Bir diğer başarı ölçme metodu ise anımsamadır (Recall). Bu metot algoritmanın bulduğu nesnelere kaçının doğru nesne olduğu şeklinde açıklanabilir. Bu metotların hesaplanmasında True Positive (TP), False Positive (FP), False Negative (FN), True Negative (TN) değerleri kullanılmaktadır. Değerler Tablo 1’de açıklanmıştır[13].

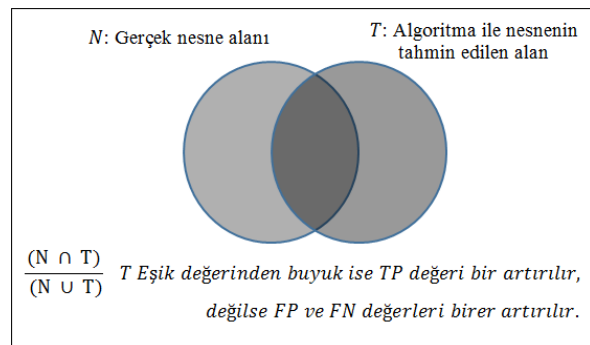
Tablo 1. True Positive (TP), False Positive (FP), False Negative (FN), True Negative (TN) değerlerin hesaplanması

	Gerçek değer: Nesne var	Gerçek değer: Nesne yok
Algoritma tahmini: Nesne var	TP	FP
Algoritma tahmini: Nesne yok	FN	TN

TP: Algoritmanın nesne olarak bulduğu ve nesnenin olduğu durum sayısı, FN: Algoritmanın nesne olarak bulamadığı fakat nesne olduğu durum sayısı, FP: Algoritmanın nesne olarak bulduğu fakat nesne olmadığı durum sayısı, TN: Algoritmanın nesne olarak bulamadığı ve nesnenin de olmadığı durum sayısı olarak hesaplanır.

Nesne takip algoritmaları nesneyi birebir örtüşecek şekilde bulamayabilir. Bu durumda nesne bulunma durumu kabul edilip edilmeme işlemi 4 adım ile hesaplanır.

1. Algoritmada nesne olarak bulunan alan ile nesnenin gerçekten bulunduğu alanın kesişimi sonucu elde edilen alanın piksel sayısı hesaplanır ($N \cap T$).
2. Algoritmada nesne olarak bulunan alan ile nesnenin gerçekten bulunduğu alanın birleşimi ile elde edilen alanın piksel sayısı hesaplanır ($N \cup T$).
3. Kesişen alan birleşim alanına bölünür.
4. Elde edilen oran, daha önceden belirlenmiş olan T eşik oranı ile kıyaslanır. Eğer T değerinden büyük ise tespit etme durumu kabul edilir (TP artırılır), değilse ret edilir (FP, FN değerleri artırılır) (Şekil 1).



Şekil 1. Kesişme durumunda TP, FP ve FN değerlerin hesaplanması

Recall ve Precision değerleri TP, FP, FN, TN değerlerinden faydalanılarak aşağıdaki matematiksel ifadeler ile hesaplanmaktadır:

$$Recall = \frac{TP}{TP+FN} \quad Precision = \frac{TP}{TP+FP} \quad (1)$$

Yukarıda verilen performans ölçme kriterleri nesne takip algoritmalarının son aşamada elde ettikleri doğrulukları ifade etmektedir. Literatürde bu ölçütlere benzer farklı ölçütler de bulunmaktadır. Bir nesne takip yönteminin performansı içerdiği işlem adımlarına bağlıdır. Özellikle ham veriden anlamlı özniteliklerin çıkartılması ve nesneyi ifade eden ayırtıcı özelliklerin fark edilmesi problemin en önemli aşamasıdır.

1.2. Materyal ve metot

Bu çalışmada nesne tespit ve takip yöntemi adı altında yapılan çalışmalar 3 farklı başlık altında toplanmıştır. Bu başlıklar sırasıyla; 1) 2007-2017 yılları arasında literatürde bulunan ve çok kullanılan yöntemler, 2) Zor test koşullarında başarı değeri yüksek çıkan yöntemler, 3) Son zamanlarda önem kazanıp geliştirilmeye açık olan yöntemler şeklinde gruplanmıştır. Bu başlıklar göz önünde bulundurularak literatürde bulunan çalışmalar ön eleme işleminden geçirilmiştir. Ön eleme işleminden sonra çalışmalar nesne tespiti, nesne sınıflandırma ve nesne takibi konularında ilgili başlık altında incelenmiştir. Nesne takip yönteminde yeni yöntemlere ışık tutabilecek çalışmalara da yer verilmiştir.

2. Literatürde Nesne Tespiti ve Takibi için Kullanılan Yöntemler

Literatür çalışmaları incelendiğinde nesne takibi yapan çalışmaların genel olarak 4 farklı aşama içerdikleri anlaşılmaktadır. Bu aşamalar ön işlemler, nesne tespiti, nesne sınıflandırma ve nesne takibi olarak sıralanabilmektedir [3](Şekil 2).

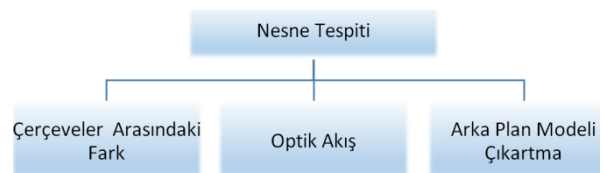


Şekil 2. Nesne takip algoritmalarının genel diyagramı

Bu adımlardan özellikle nesne tespiti temel ve önemli bir yere sahiptir. Çünkü ileriki adımlardaki işlemlerin başarısı bu adımın performansına bağlıdır. Bu işlem genel olarak video imgelerinde nesnenin belirginleşmesi ve işlenecek olan nesnenin arka plandan ayrılması olarak tanımlanabilir [14].

2.1. Nesne tespiti

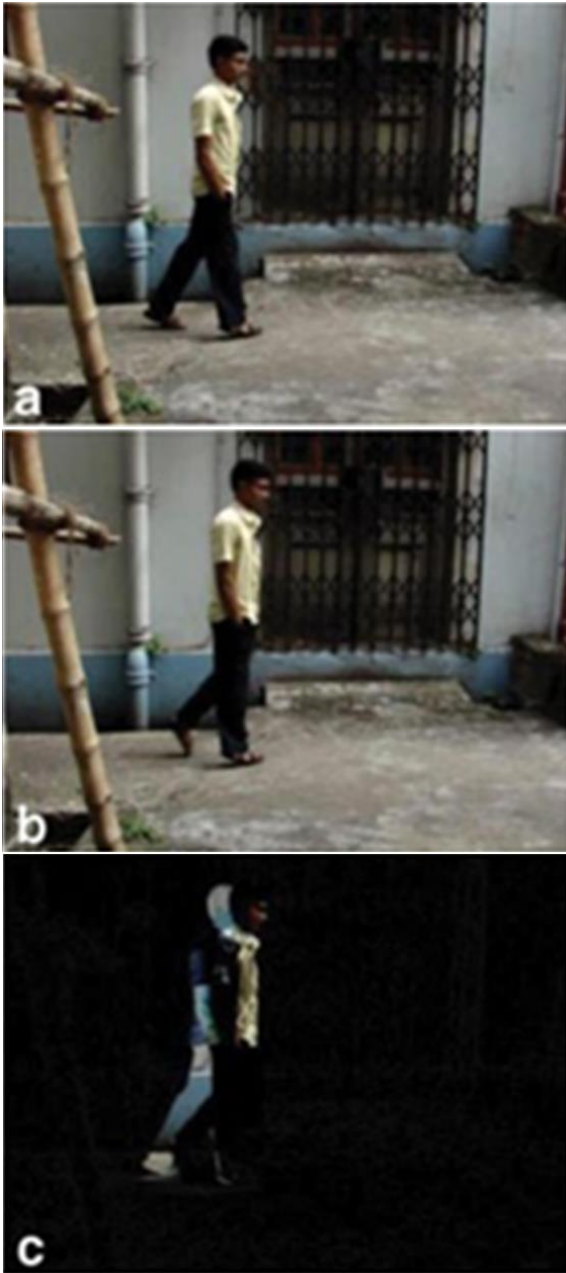
Nesne tespiti ile ilgili olarak literatürde basit veya karmaşık yapılara sahip olarak oldukça fazla yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler genel olarak Şekil 3’teki gibi gruplandırılabilir [3], [6].



Şekil 3. Nesne tespit yöntemlerinin genel başlıkları

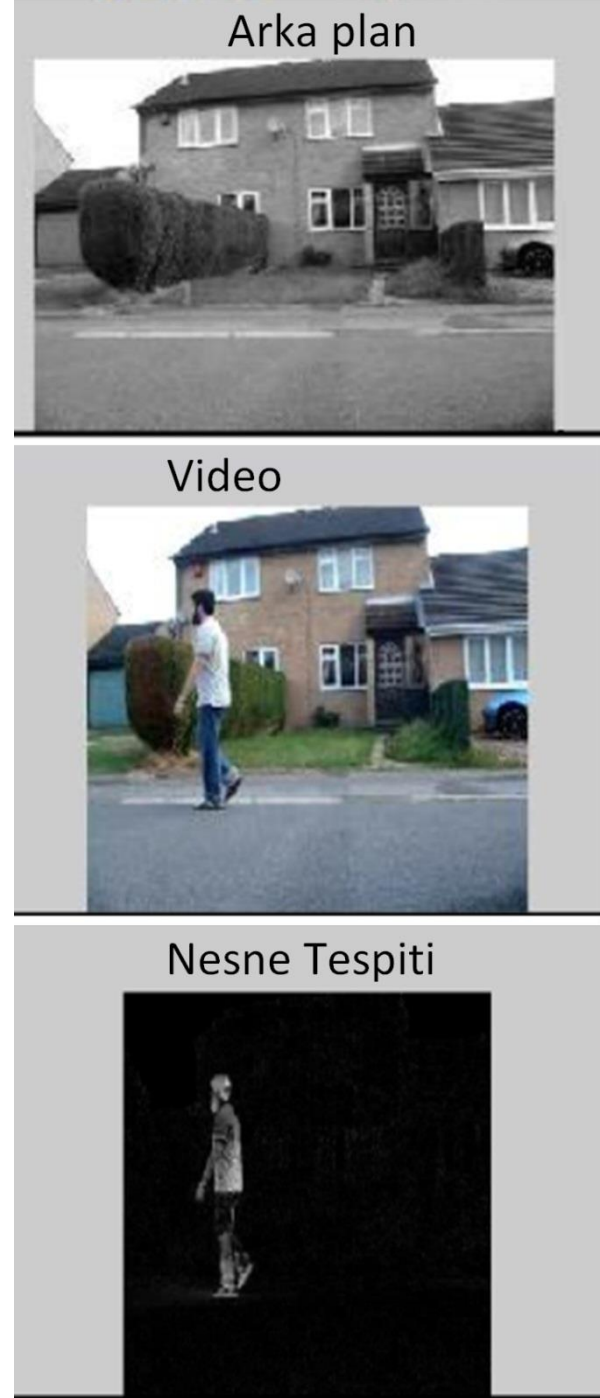
Bir videodaki veya görüntüdeki nesnenin tespiti için iki temel bilgi kullanılır. Bunlar görsel öznitelik (renk, doku, şekil gibi) ve hareket bilgileridir. Bu bilgilerin edinilmesi veya kullanılması için belli bir işlem gücü ve işlem zamanı harcanmaktadır. Bu bilgileri tek başına kullanan yöntemler olduğu gibi özellikle nesne takibi ve tespitinin zor olduğu durumlarda farklı öznitelikleri ve hareket bilgilerini birlikte kullanan yöntemlerde bulunmaktadır [6]. Nesne tespiti için kullanılan bilgilerin çeşitliliği başarıyı arttırmakla beraber işlem zamanında bir artışa sebep olmaktadır. Bu durum gerçek zamanlı uygulamalarda nesne takibi için oldukça önemli bir problem oluşturmaktadır [6], [7].

Kullanılan başlıca yöntemlerden birisi videoda arka arkaya gelen iki görüntüyü arasındaki geçici değişiklikleri bulma yöntemidir (temporal frame differencing). Bir video içerisindeki arka arkaya gelen iki video çerçevesinin birbirinden çıkartılması ile elde edilen bilgilerden oluşur (Şekil 4) [15]. Bu yöntem oldukça basit ve hızlı olmakla beraber ışık değişimi ve gürültüye karşı oldukça hassastır.



Şekil 4. Geçici değişiklikler yöntemi, a: $t - 1$ zamanındaki görüntü (I_{t-1}), b: t zamanındaki görüntü (I_t), c: t zamanındaki fark görüntüsü $N_t = (I_t) - (I_{t-1})$ [15]

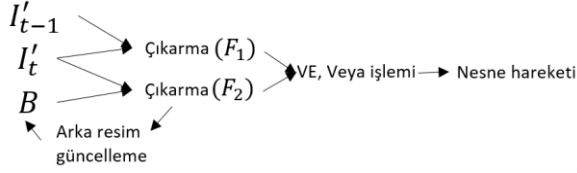
Bir görüntüde nesne tespit işlemi için kullanılan geçici değişiklikler yönteminin hata oranı yüksek çıkabilmektedir. Bundan dolayı daha kullanışlı ve başarılı olan diğer yöntemlerden birisi ise belirlenmiş nesnenin bulunduğu görüntüden sadece arka plan görüntüsünün bulunduğu çerçevenin çıkarılmasıdır. Sonraki adımda ise elde edilen fark görüntüsü belli bir eşik değerden geçilir ve istenmeyen nesnelere elenir [16], [17]. Bu yöntemle elde edilen yeni görüntüden gürültüleri temizlemek için morfolojik işlemler yapılır ve belirli oranlarda istenen nesne ortaya çıkarılmış olur (Şekil 5).



Şekil 5. Bir video çerçevesindeki nesne tespiti için arka plan görüntüsü çıkartma yöntemi [16]

Li ve arkadaşlarının [18] yaptığı çalışmada iki imge arasındaki fark yöntemi ile gerçek zamanlı nesne takibi yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntemin temel

prensibi 3 adım ile sıralanabilir: 1) Yeni gelen video çerçevesi ile bir önceki çerçevenin birbirinden çıkartılması, 2) Arka plan görüntüsü ve yeni gelen çerçevenin birbirinden çıkartılması, 3) Birinci ve ikinci adımlarda elde edilen iki görüntünün birbirleriyle ve/veya mantıksal kapı işlemine sokulmasıdır. Kullanılan yöntemin algoritması Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu adımların işlem zamanı çok düşük olduğundan gerçek zamanlı uygulamalar için uygundur. Fakat çoklu nesne takibi ve dinamik arka plana sahip video görüntülerinde başarısız olmaktadır.



Şekil 6. Li ve arkadaşların nesne hareketi tespitine yönelik algoritmalarının diyagramı [18]

Nesne tespiti için oluşturulacak iyi bir arka plan modelinin değişebilen ışık ortamında başarı gösterebilmesi gerekmektedir. Arka plan görüntü modeli için tek bir arka plan görüntüsü kullanıldığında inşa edilen bu model ışık değişimine karşı oldukça hassas olmaktadır. Yaklaşık Medyan Metodu (Approximate Median Method) yöntemi ile referans alınan tek bir görüntü yerine n sayıda hafızada saklanan arka plan görüntüleriyle ile elimizdeki görüntünün belli bir algoritma kullanılarak kıyaslanıp hedef nesne ortaya çıkartılmaya çalışılmaktadır [16]. Bu yöntemde fazladan belli bir hafızaya ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca bu yöntem arka plan görüntü modelinin çıkartılması için n adet nesne içermeyen görüntüye ihtiyaç duymaktadır.

Gaussian Ortalama (Gaussian Average) arka görüntü çıkartma yönteminde ise, arka plan görüntüsü çıkartmak için yine mevcut arka plan görüntüleri kullanılarak her bir pikselin olasılık yoğunluk dağılımları çıkartılmaktadır. İçerisinde nesne barındıran bir video çerçevesi geldiğinde, gelen görüntünün her bir pikselinin ilgili olasılık yoğunluk dağılımına bakılarak pikselin arka plana mı yoksa nesneye mi ait olduğu belirlenmektedir. Balaji ve arkadaşlarının [3] yaptığı çalışmada Gaussian ortalama yöntemi 3 aşamada incelenmiştir: 1) Arka plan görüntüsünün olasılık yoğunluk modelinin oluşturulması, 2) Yeni gelen görüntüdeki arka plan ve nesnenin birbirlerinden ayrılması, 3) Arka plan görüntü modelinin güncellenmesi. Bu çalışmada arka plan görüntü güncelleme işlemi şu şekilde yapılmaktadır:

Her olasılık yoğunluk dağılımının, ortalama (μ_t) ve varyans (σ_t^2) olmak üzere iki parametresi bulunmaktadır. Bu değerlerin güncellenmesi olasılık yoğunluk fonksiyonunun (pdf) dağılımını güncelleyecektir. Ortalama değerlerin güncellenmesi için formül 2 uygulanır.

$$\mu_t = \alpha x_t + (1 - \alpha)\mu_{t-1} \quad (2)$$

$$\sigma_t^2 = \alpha(x_t - \mu_t)^2 + (1 - \alpha)\sigma_{t-1}^2 \quad (3)$$

Formülde σ_t^2 güncel varyans değerini, σ_{t-1}^2 eski varyans değerini, α eğitim katsayısı, μ_t güncellenmiş ortalama ve x_t ise mevcut görüntünün piksel değeridir.

Literatürde Gaussian ortalama yöntemini farklı renk kanallarında ayrı ayrı kullanarak nesne tespiti yapan çalışmalar bulunmaktadır. Martin'in yaptığı çalışmada [19] kırmızı, yeşil ve mavi renk kanalları ayrı ayrı ele alınmış ve nesne takip performansları incelenmiştir. Bu yöntem gri seviye görüntü ile karşılaştırılmıştır. Uçakların havaalanında alınmış gün içindeki görüntüleri kullanılarak test edilmiştir.

Yapılan uygulamalı test çalışmalarında RGB kanallarının hepsinin birlikte kullanımı sonucu başarı oranı artmıştır.

Manipriya ve arkadaşların [20] yaptığı çalışmada görüntüler öncelikle RGB renk uzayından HSV, CIE LAB, LUV ve YCrCb renk uzayındaki görüntülere dönüştürülmüştür. Bu elde edilen farklı renk uzayları kullanılarak nesne tespiti yapılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada HSV renk uzayının nesne tespiti için daha başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Nesne tespiti için arka plan çıkartma yöntemlerinde referans alınan arka plan görüntüsünün dinamik olarak güncellenmemesi, yöntemlerin ışık gibi oluşabilecek dış ortam değişikliklerine karşı oldukça hassas olmalarına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden arka plan modelinin güncel tutulması oldukça önemlidir [15]. Stauffer ve arkadaşları [21] çalışmalarında 16 ay boyunca günün her saatinde ve farklı hava koşullarında gerçek zamanlı olarak nesne takibi yapmışlardır. Bu çalışmada arka plan çıkartma işlemlerinde yöntemin farklı ışık ve hava durumlarına uyum sağlanması için arka plan çıkartma yöntemlerinden Gaussian karışım yöntemi kullanılmıştır. Arka plan modeli için oluşturacak her bir piksellin Gaussian karışım yoğunluk dağılım grafiği oluşturulmakta ve gelen yeni bir görüntünün piksel değerlerine bakılarak ilgili dağılımdan nesne tespit edilebilmiştir. Geride kalan arka plan ise arka plan modelinin güncellenmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmada arka plan modelini güncelleyen ve güncellemeyen yöntemlerde kıyaslanmıştır. Arka planı dinamik olarak güncellenen yöntemlerin yapılan testler sonucunda daha başarılı olduğu tespit edilmiştir.

Arka plan ve nesnenin ortaya çıkartılması ile takip etme yöntemlerinden bir tanesi de optik akış yöntemidir. Bu yöntemde arka arkaya gelen görüntülerden piksel hareketliliğine bakılarak arka plan çıkartılmakta ve bu şekilde nesne takibi yapılabilmektedir. Doyle ve arkadaşlarının [22] yaptığı çalışmada gerçek zamanlı olarak hareketli kamera ile nesne tespit ve takibi yapılmıştır. Bu çalışmada işlemler grafik kart üzerinde yapılarak işlem hızının yüksek olabileceği belirtilmiştir. Denemelerin yapıldığı ortamın arka planının homojen olması başarı oranının yüksek kalmasını sağlamıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntemin başarısı dış ortam görüntülerinde ve homojen olmayan arka plan durumlarında düşecektir.

Tablo 2'de bir video görüntüsü içerisindeki nesnelerin arka plan çıkartma yöntemleri ile tespit edildiği çalışmalar özetlenmiştir. Tiwari ve arkadaşları [23] bu yöntemleri tablo halinde kıyaslamıştır.

2.2. Nesne sınıflandırma

Görüntü işlemede sınıflandırma, bir veri kümesindeki belirli nesnelerin özelliklerine göre gruplara ayrılması şeklinde açıklanabilmektedir. Bu ayrıştırma yapılırken nesnenin kendine has özellikleri kullanılmaktadır. Kullanılan özellik nesnenin tanımlanması için kullanılan sayısal değerlerden oluşmaktadır. Bu değerler bir pikselin değeri veya bir görüntüdeki ortalama yoğunluk değeri gibi anlamlı ifadeler olabilmektedir. Nesne takibi veya sınıflandırması yöntemlerinde özellik seçimi ve kullanımı performansı doğrudan etkileyen işlemlerdir. Bir sınıflandırma veya takip algoritmasında kullanılan özellikler seçilirken başarıyı artırmasının yanı sıra getirdiği işlem yüküne de bakılması gerekmektedir. Gerçek zamanlı uygulamalarda daha basit özellikler kullanılırken zaman problemi olmayan uygulamalarda ise çok daha farklı ve zor özellikler kullanılmaktadır [30].

Sınıflandırma algoritmaları nesne takip yöntemlerinde önemli bir yere sahiptir. Özellikle çoklu nesne takip yöntemlerinde takip edilen her bir nesnenin diğer nesnelere karıştırılmaması için doğru bir şekilde sınıflandırılması

oldukça önemli olmaktadır. Ayrıca bazı nesne takip yöntemlerinde sınıflandırma algoritmaları kullanılarak arka plan ve hedef nesne iki sınıfta tanımlanarak nesne takibi yapılmaktadır [5], [8].

Literatürde nesne takibi için en yaygın kullanılan öznitelikler renk, kenar, doku, derinlik, süper piksel, hareket ve optik akış şeklinde sıralanabilir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda bu öznitelikler birlikte de kullanılmaktadır. Literatürde yaygın olarak kullanılan öznitelikler Tablo 3’de verilmiştir [31].

Balaji ve arkadaşlarının [3] yaptığı çalışmada sınıflandırma algoritmaları 4 temel başlık altında toplanmıştır. Bunlar sırasıyla hareket tabanlı, doku tabanlı, şekil tabanlı ve renk tabanlı algoritmalarıdır.

Hareket tabanlı sınıflandırma yönteminde, nesne hareket bilgileri kullanılarak sınıflandırma yapılmaktadır. Nesne takip çalışmalarında hareket öznitelikleri kullanılarak, bir sonraki gelecek video çerçevesinde nesnenin potansiyel olarak varacağı konum tahmin edilmektedir. Bu ön tahmin nesnenin konumunu bulmak için aranacak alanı da azaltmaktadır. Bu yöntemlerde genellikle nesnenin belli bir

ortalama hızla hareket edildiği varsayılmaktadır [31]. Belli bir şekli olmayan nesnelerin takibinde kenar, şekil ve renk bilgileri seçici olmadığından, hareket tabanlı sınıflandırıcıların başarı oranları yüksek olabilmektedir. Optik akış özniteliği bu başlık altında ayrı bir öneme sahip olmaktadır. Bu yöntem ön eğitim yapılmadan nesne takibi üzerinde yapılan çalışmalarda önemlidir [3]. Optik akış yöntemi hareket tabanlı sınıflandırmada çoklu nesne takibi yapılan çalışmalarda nesne tespitini kolaylaştırmaktadır [31].

Renk ve doku tabanlı sınıflandırmalar çok farklı alanlarda kullanılabilir. Doku tabanlı sınıflandırma yardımıyla nesne sınıflandırma işlemlerinde nesnenin yapısına ait öznitelikler kullanılmaktadır. Özniteliklerin çıkartılması ve kullanılması işlem maliyetini yükseltir. Bununla birlikte yüksek başarılar elde edilmektedir. Renk tabanlı sınıflandırma yöntemleri en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Renk özniteliği kullanımı işlem zamanını azaltır. Bununla birlikte gürültü ve ışık değişimi içermeyen videolarda başarı oranını yükseltir [31]. Bu sınıflandırma başlıkların kıyaslanması Tablo 4’te verilmiştir [23].

Tablo 2. Nesne tespiti yöntemlerin kıyaslanması [23]

Nesne Tespit Yöntemi	Temel Prensipleri	İşlem Gücü	Başarı Oranı	Yorumlar
Geçici Değişiklikler Yöntemi	İki imge arasındaki fark	Düşük	Yüksek	Kolay uygulanabilir [24, 25] Ortam değişikliklerine karşı hassas [26]
Arka Görüntü Modül Çıkartma	Görüntüler arasındaki fark	Düşük-Orta	Orta-Yüksek	En yaygın kullanılan yöntemdir [16, 26] Gerçek zamanlı uygulamalara uygun değildir [25]
	Yaklaşık medyan	Düşük-Orta	Orta-Yüksek	Yeterli arka plan imgesine ihtiyaç duymamaktadır [16] Bir hafıza alanına ihtiyaç duyar [16]
	Gaussian ortalama	Orta-Yüksek	Orta-Yüksek	Gerçek zamanlı uygulamalarına uygundur [16] İşlem gücü yüksek
	Gaussian karışım	Orta-Yüksek	Orta-Yüksek	Düşük hafıza gereksinimi [27] Gürültüye karşı hassas [28]
Optik Akış	Piksellerin optik akış hareketleri	Orta-Yüksek	Yüksek	İşlem gücü yüksek olmasına rağmen tüm hareketli nesnelere ortaya çıkartır [29]

Tablo 3. Nesne sınıflandırma çalışmalarında kullanılan özniteliklerin karşılaştırılması [31]

Öznitelik Tipi	Kullanımı biçimi	Avantajı	Dezavantajı
Renk	Renk Histogramı	Etkili	Işık değişikliğine hassas
Eğim	Hog, Shift	İnsan takibi için kullanışlı	Gürültüye karşı hassas
Doku	Lbp, Shift	Yüksek doğruluk oranı	İşlem zamanı yüksek
Hareket	Hog, Shift	Nesne takip sırasında oluşan kesilmeler	İşlem zamanı yüksek
Zamansal Değişimler	Süper Piksel, Süper Voxel	Nesne takip sırasında oluşan kesilmeler ve nesnenin şekil durum çeşitliliği	İşlem zamanı yüksek Yüksek öznitelik boyutu

Tablo 3. Nesne sınıflandırma çalışmalarında kullanılan özniteliklerin karşılaştırılması [31]

Öznitelik Tipi	Kullanımı biçimi	Avantajı	Dezavantajı
Renk	Renk Histogramı	Etkili	Işık değişikliğine hassas
Eğim	Hog, Shift	İnsan takibi için kullanışlı	Gürültüye karşı hassas
Doku	Lbp, Shift	Yüksek doğruluk oranı	İşlem zamanı yüksek
Hareket	Hog, Shift	Nesne takip sırasında oluşan kesilmeler	İşlem zamanı yüksek
Zamansal Değişimler	Süper Piksel, Süper Voxel	Nesne takip sırasında oluşan kesilmeler ve nesnenin şekil durum çeşitliliği	İşlem zamanı yüksek Yüksek öznitelik boyutu

Tablo 4. Sınıflandırma yöntemlerin kullandığı özneliklere göre kıyaslanması

Nesne Sınıflandırma Yöntemi	Hesaplama Zamanı	Başarı Oranı	Yorum
Şekil tabanlı	Düşük	Orta-Yüksek	Model uydurma algoritmaları barındırır. Değişen şekle sahip olan nesnelere zayıftır [32].
Hareket tabanlı	Yüksek	Orta	Hareketli nesnelere tanımayı amaçlar [32].
Renk tabanlı	Yüksek	Yüksek	Yüksek başarılar yanında işlem zamanı artmaktadır [33].
Doku tabanlı	Yüksek	Yüksek	Öznelik çıkartmada işlem maliyeti yükselmekte.

2.3. Nesne takibi

Nesne takibi genel olarak bir video veya sıralı gelen görüntü dizisinde bulunan nesnenin takip edilmesidir. Nesne takibi yöntemleri temel olarak 3 kategoriye ayrılır. Bunlar sırasıyla nokta tabanlı, çekirdek tabanlı ve siluet tabanlı yöntemlerdir.

Nokta takip yönteminde takip edilecek nesne noktalar ile ifade edilir. Bu noktaların bir sonraki imgedeki konumları ve birbirlerine olan uzaklıkları gibi verilerin sonraki gelen video çerçevesinde de birbirine paralel olması beklenir. Bu bilgilerden yola çıkılarak nesne takibi sağlanır. Bu yöntemde temel amaç nesnenin video çerçevesi içinde tespit edilmesi ve bir önceki çerçevede kullanılan nokta benzerliklerin hesaplanmasıdır. Bu yöntem deterministik ve istatistiksel yöntemler olarak ta kendi içinde alt sınıflandırmalar içermektedir [34], [35].

Nokta takibi yöntemlerinde en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi kalman filtresidir. Bu yöntem nesnenin Gaussian dağılıma sahip durum değişkenleri yardımıyla videodaki bir sonraki gelen çerçevede nesne konumunu tahmin etmektedir. Kalman filtresi basit ve hızlı olma açısından gerçek zamanlı nesne takip uygulamalarında kullanıma uygundur [34, 36]. Durum değişkenleri Gaussian dağılımına sahip olmayan sistemlerde kalman filtresi başarısız olabilmektedir. Bu tür problemlerin giderilmesi için parçacık filtresi yöntemi geliştirilmiştir. Parçacık filtresi olasılıksal yöntemeye dayanmaktadır. Bu yöntemin en büyük

avantajı doğrusal olmayan ve çoklu dağılıma sahip sistemlerde çalışabilmesidir [31].

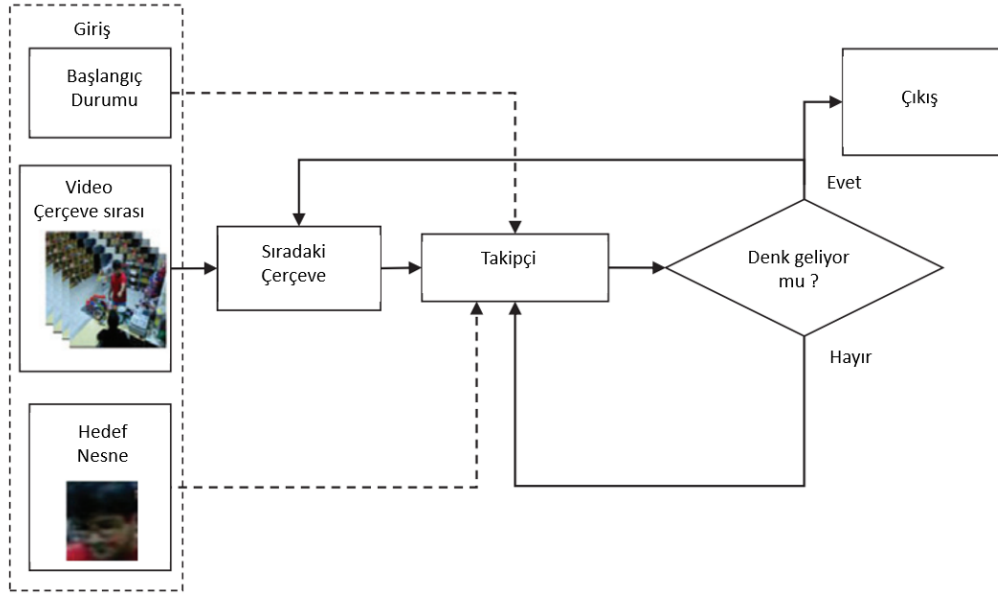
Çekirdek tabanlı yöntemlerde bir geometrik şekil yardımıyla takip edilecek nesne çerçevesidir. Bu çerçeve içerisinde bulunan nesne parçasının anlamlı bilgileri hesaplanarak başlangıçtaki şekil yardımıyla nesne takip edilir. Bu yöntemde nesnenin şeklinden ziyade kullanılan geometrik şeklin içerisinde bulunan nesne bilgilerinin çıkarılması yeterli olabilmektedir. Bu şekil içinde bulunan piksellerin hesaplanan olasılık yoğunluk bilgileri veya histogram özellikleri gibi bilgileri sonraki video çerçevelerinde takip edilebilmektedir.

Siluet tabanlı yöntemler genellikle takip edilen nesnenin insan ya da hayvan gibi belli bir geometrik şekille ifade edilemediği durumlarda kullanılır. Bu yöntemin temel amacı nesneyi tanımlayacak kenar bilgisi ya da şekil bilgisi çıkartılarak sonraki imgelerde bu bilgiyi aramaktır. Bu yöntem şekil değişikliğine karşı oldukça hassas olmaktadır.

Çekirdek ve siluet tabanlı yöntemler kıyaslandığında, çekirdek tabanlı yöntemlerin daha düşük işlem zamanına ve daha yüksek başarı oranlarına sahip oldukları görülmektedir. Bu sebepten dolayı çalışmalarda çekirdek tabanlı yöntemler geniş bir kullanım alanına sahiptir. Nokta tabanlı yöntemler diğer yöntemlere oranla daha düşük işlem zamanına sahip olmakla birlikte daha düşük başarı oranına sahiptirler. Literatürde nesne takibi için yaygın olarak kullanılan yöntemler Tablo 5'te gösterilmiştir [23].

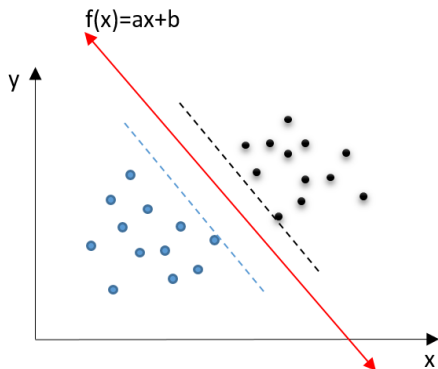
Tablo 5. Literatürde nesne takibi için yaygın olarak kullanılan yöntemler

Nesne Takip Yöntemi	Kullanımı	İşlem Zamanı	Başarı Oranı	
Nokta tabanlı	Kalman filtresi	Kalman filtre algoritmaları	Düşük-Orta	Orta
	Parçacık filtresi	Öz yinelemeli bayes filtresi	Orta-Yüksek	Orta
	Çoklu hypothesis takip	MHT algoritması	Düşük	Düşük-Orta
Çekirdek tabanlı	Temel şablon uydurma	Video içinde uyum aram algoritmaları	Düşük-orta	Düşük
	Destek vektör makinesi (svm)	Görüntü içindeki piksellerin nesne ve arka plan olarak sınıflandırması	Orta	Orta
	Uydurma tabanlı sınıflandırma	Şekil içindeki piksel yoğunluklara bakılır	Orta	Orta-Yüksek
Siluet tabanlı	Kenar kesiştirme	Gradient descent algoritmaları	Orta	Orta-Yüksek
	Şekil uydurma	Hough dönüşümü	Yüksek	Yüksek



Şekil 8. KLT takip sistemi [37]

Avidan [8] yaptığı çalışmada Destek Vektör Makinesi (DVM) sınıflandırıcıdan yola çıkarak oluşturulan Destek Vektör İzleme yöntemini önermiştir. DVM algoritması verilen öznitelikler kullanılarak iki sınıf arasında bir lineer doğru bularak farklı sınıfları birbirinden ayırmayı hedeflemektedir (Şekil 9). DVM yöntemi sınıfları ayırmak için kullanılan fonksiyonun sadece iki parametre içermesi açısından uygun işlem zamanına sahiptir. Bu düşük işlem zamanı nesne takip yönteminde büyük avantaj sağlamaktadır. Çalışmanın önerdiği yöntemde videodaki belli görüntüler kullanılarak DVM sınıflandırıcı ile eğitim yapılmıştır. Eğitim sonunda video çerçevesini nesne ve arka plan olarak ayırmak için en uygun parametreler bulunmuş olmaktadır. Test aşamasında yeni video çerçevesi daha küçük görüntü parçalarına ayrılır ve bu parçalar sırasıyla DVM algoritması kullanılarak çerçevenin alt parçalarının nesne ya da arka plan görüntüsü olup olmadığı belirlenmektedir. Son olarak nesne olarak tahmin edilen ve başarı değeri yüksek olan parçalar birleştirilir ve doğru nesne konumu belirlenir. Bu şekilde algoritma tekrarlanarak nesne takibi yeni video çerçevelerinde de tekrar edilmektedir.

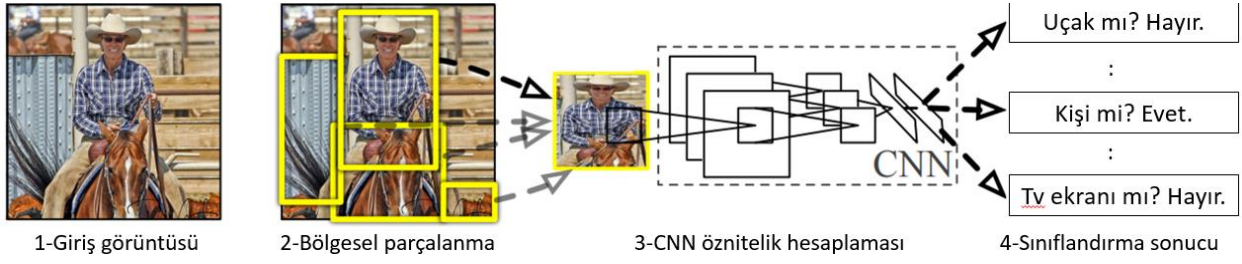
Şekil 9. DVM algoritması kullanılarak iki sınıfı ayıran $f(x)$ fonksiyonu

Şekil 10. Öğrenilen SDAE'nin ilk katmanındaki bazı filtreler [38]

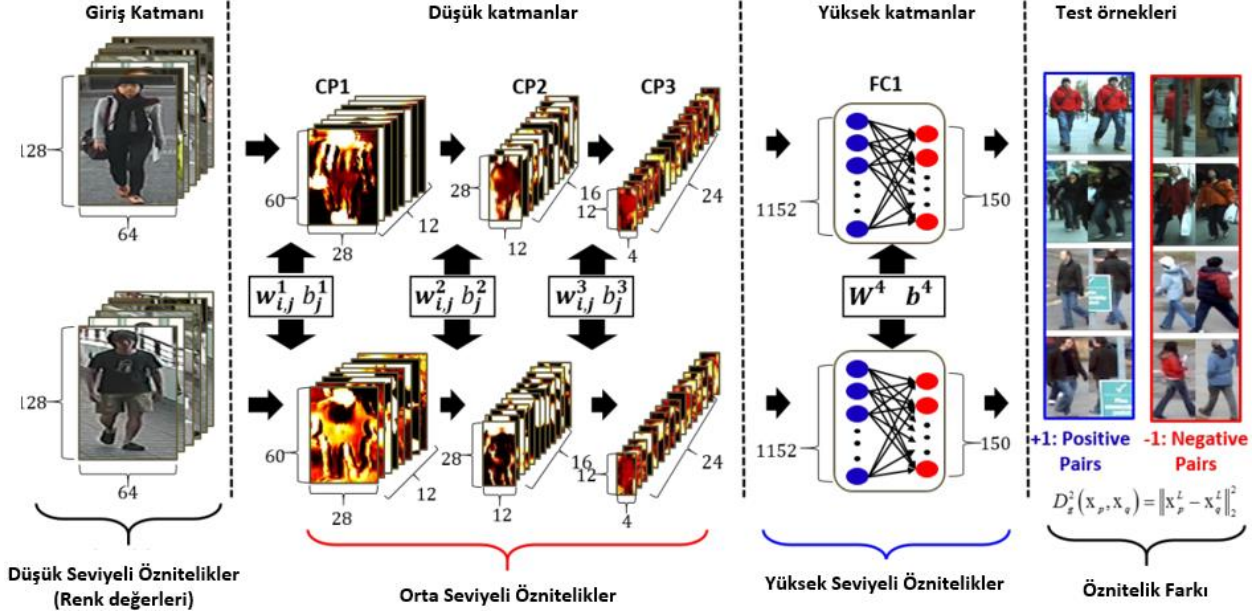
Son zamanlarda derin öğrenme yaklaşımları ile nesne takibi yapan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Wang ve arkadaşları [38] yaptıkları çalışmada literatürde bulunan 7 farklı nesne takip yöntemi ile derin öğrenme tabanlı nesne takip yöntemini karşılaştırmışlardır. Yürütülen karşılaştırmalı test çalışmalarında gerçek zamanlı nesne takibi yapılmıştır. Kullanılan veri setleri ani nesne kayıpları, dinamik arka plan ve değişen ışık ortamı gibi karmaşık ve zor arka planlar içermektedir. Karşılaştırılan yöntemler genel olarak piksel yoğunluk değerleri, Haar özellikleri ve histogram gibi özniteliklerden faydalanmaktadırlar. Derin öğrenme algoritmasında ise büyük veri setlerinden oluşan görüntüler Stacked Denoising AutoEncoder (SDAE) algoritmasından geçirilerek yüksek seviyeli öznitelikler elde edilmiştir (Şekil 10). Seyrek kodlamaya dayalı önceki yöntemlerin yaptığı gibi derin öğrenmede de temsili görüntüler kullanılarak algoritmada optimizasyon problemi çözümüne gereksinim duyulması önlenmiştir. Çalışmanın elde ettiği sonuçlara bakıldığında derin öğrenme yönteminin diğer yöntemlerden genel olarak daha yüksek başarılar elde ettiği görülmüştür.

Zhou [39] çalışmasında bir önceki [38] çalışması ile yakın yöntem kullanmıştır. Dinamik hareketliliğe sahip karmaşık arka planlarda nesne izleme bilgisayar görme alanında zor bir problem olmuştur. Derin öğrenme mimarisini içeren yeni yaklaşımlar sayesinde bu sorunun üstesinden daha kolay gelinebilmektedir.

Zhang [40] yaptığı çalışmada nesne takibi için derin öğrenme tabanlı Deep RL Tracker (DRLT) yöntemini geliştirmiştir. Bu çalışmada derin öğrenme tabanlı nesne takip yöntemlerinde kullanılan Convolutional Neural Network (CNN) (Şekil 11) ve Recurrent Neural Network (RNN) yöntemlerinden de bahsedilmiştir. DRLT yöntemi literatürde yaygın olarak kullanılan 25'ten fazla video veri seti üzerinde test edilmiştir. Bu testlerde DRLT yöntemi başarı sıralamasında genel olarak ilk iki sırada yer almaktadır.



Şekil 11. CNN sınıflandırıcının genel yapısı [41]



Şekil 12. Discriminative Deep Appearance modelinin genel ağ yapısı [44]

Behrendt ve arkadaşları [42] yaptıkları çalışmada, gerçek zamanlı olarak trafik ışıklarının tespiti ve takibi için derin öğrenme tabanlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem YouOnlyLookOnce (YOLO) yöntemine dayanarak trafik ışıklarının tespiti ve takip için 2 farklı sinir ağı kullanılmıştır. Sinir ağından bir tanesi trafik ışığı tespiti için eğitilmiştir. Diğer sinir ağı ise trafik ışıklarının yanlış tespit edildiği durumları (FP) belirlemek için eğitilmiştir. Önerilen yöntem gerçek zamanlı testlerde test edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında zorlu koşullarda yüksek doğruluk elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmada trafik ışığı tespiti ve takibi için Bosch Small Traffic Lights Dataset adı altında güçlü bir veri tabanı oluşturulmuş ve yayınlanmıştır.

Gordon ve arkadaşları [43] yaptıkları çalışmada Recurrent Neural Network (RNN) tabanlı nesne takip yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntemde diğer derin öğrenme tekniklerinden farklı olarak nesnenin görünümünü ve hareketini temsil etmek için bir RNN sinir ağı kullanılmıştır. RNN sinir ağı yapısı, test öncesi farklı birçok örnekten eğitilebilir ve belirli bir nesneyi hızlı bir şekilde güncelleyebilir özelliklerine sahiptir. Bunun sayesinde gerçek zamanlı olarak yapılan testlerde nesnenin bir kısmının kaybolması veya dinamik arka planlarda bile güçlü başarılar sağlanmıştır. Bu çalışma sayesinde nesne takibi için RNN yöntemlerinin yüksek başarılar verebileceği öngörülmüştür.

Çoklu nesne takip çalışmalarında başarı oranını düşürecek önemli zorluklardan bir tanesi de nesnelerin görünüşleri arasındaki benzerliklerin olduğu durumlardır. Bae ve arkadaşları [44] bu problemde yola çıkarak derin öğrenme tabanlı Discriminative Deep Appearance Learning yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntem nesnelere arasındaki

farkı arttıracak güçlü öznetelikleri kullanarak nesnelere sınıflandırılması ve takip edilmesini amaçlamıştır. Nesne içeren görüntü parçalarının RGB renk kanalları ile elde edilen düşük seviye öznetelikleri, geliştirilen yapay sinir ağı katmanlarından geçirilerek sınıfları ayıracak güçlü öznetelikler elde edilmiştir (Şekil 12). Bu öznetelikler kullanılarak nesnelere tespit ve takibi yapılmıştır. Geliştirilen yöntem birçok zorlu veri kümeleri ile test edilmiştir. Testler sonucunda çalışmadaki diğer yöntemlere kıyasla belirgin bir performans artışı gösterilmiştir.

3. Sonuçlar

Bu çalışmada nesne takibi ve sınıflandırma problemleri için kullanılan basit ve karmaşık yöntemler hakkında bir derleme çalışması sunulmuştur. Nesne tanımlama, sınıflandırma ve takibi için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları incelenmiştir. Kolay ve homojen arka planlarda çalışan basit ve hızlı yöntemlerden oldukça karmaşık ve zor problemlere karşı kullanılan derin öğrenme yöntemlerine kadar birçok farklı çalışma incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin farklı karakteristiklere sahip veri setleri üzerindeki davranışları gözlemlenmiş ve olumlu/olumsuz yönleri tartışılmıştır.

Son yıllarda geliştirilen derin öğrenme yöntemlerinin eğitim süreleri uzun olmasına rağmen test aşamasında elde edilen başarı oranları derin öğrenme yöntemlerine olan güveni arttırmıştır. Fakat basit problemlerde işlem zamanı ve hesapsal karmaşıklığı az olan algoritmaların kullanılması çok daha uygun olacaktır. Varılan bir diğer sonuç ise Kalman ve parçacık filtre yöntemlerinin bulunmasının nesne takip algoritmalarına farklı bir perspektif kazandırdığıdır. Bununla birlikte derin öğrenme algoritmalarının farklı

türevlerinin nesne takibi ve sınıflandırılmasında uzun bir süre kullanılmaya devam edeceği öngörülmüştür.

Kaynaklar

- [1] Hjelmås E., Kee L.B., Face Detection: A Survey, *Computer vision and image understanding*, 83, 236–274., 2001
- [2] Anagnostopoulos C.-N.E., Anagnostopoulos I.E., Psoroulas I.D., Loumos, V., Kayafas, E., License Plate Recognition From Still Images and Video Sequences: A Survey, *IEEE Transactions on intelligent transportation systems*, 9, 3:377–391, 2008
- [3] Balaji S.R., Karthikeyan S., A survey on moving object tracking using image processing, 2017 11th International Conference on Intelligent Systems and Control (ISCO), IEEE, pp. 469–474, 2017
- [4] Wang D., Unsupervised video segmentation based on watershed and temporal tracking, *IEEE Transactions on Circuits and Systems for video Technology*, 8.5:539–546, 1998
- [5] Chen Y., Yang X., Zhong B., Pan S., et al., CNNTracker: Online discriminative object tracking via deep convolutional neural network, *Applied Soft Computing*, 38:1088–1098, 2016
- [6] Luo W., Xing J., Milan A., Zhang X., Multiple Object Tracking: A Literature Review, *arXiv Prepr. arXiv1409.7618*, 2014
- [7] Risha K.P., Kumar A.C., Novel Method of Detecting Moving Object in Video, *Procedia Technology*, 24:1055–1060, 2016
- [8] Avidan S., Support vector tracking, *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 26.8: 1064-1072, 2004
- [9] Hinton G., Deng L., Yu D., Dahl G., Deep Neural Networks for Acoustic Modeling in Speech Recognition: The Shared Views of Four Research Groups, *IEEE Signal Processing Magazine*, 29.6: 82-97, 2012
- [10] Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G.E., ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks, In: *Advances in neural information processing systems*, p. 1097-1105, 2012
- [11] Szegedy C., Liu W., Jia Y., Sermanet P., Going Deeper With Convolutions, In: *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, pp. 1–9, 2015
- [12] Taigman, Y., Yang, M., Ranzato, M., Wolf, L., DeepFace: Closing the gap to human-level performance in face verification, In: *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, p. 1701-1708, 2014
- [13] Wu Y., Lim J., Yang M.-H., Online Object Tracking: A Benchmark, In: *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, pp. 2411-2418, 2013
- [14] Karasulu B., Videolardaki Hareketli Nesnelerin Tespit Ve Takibi İçin Uyarlanabilir Arkaplan Çıkarımı Yaklaşımı Tabanlı Bir Sistem, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 18, 2013
- [15] Shaikh S.H., Saeed K., Chaki N., Moving Object Detection Approaches, Challenges and Object Tracking, In: *Moving Object Detection Using Background Subtraction*. Springer International Publishing, p. 5-14, 2014
- [16] Aldhaferi A.R., Edirisinghe E.A., Detection and Classification of a Moving Object in a Video Stream, In: *Proc. of the Intl. Conf. on Advances in Computing and Information Technology-ACIT*, 2014.
- [17] Hardas A., Vibha M., Moving Object Detection using Background Subtraction Shadow Removal and Post Processing, *Int. J. Comput. Appl.*, 975–8887, 2015
- [18] Li G., Wang Y., Shu W., Real-Time Moving Object Detection for Video Monitoring Systems, In: *Intelligent Information Technology Application*, 2008. IITA'08. Second International Symposium on, IEEE, pp. 163–166, 2008
- [19] Martin C., Background Subtraction Using Running Gaussian Average: a Color Channel Comparison, In: *Seminar aus Bildverarbeitung und Mustererkennung*, 2014
- [20] Manipriya S., Mala C., Mathew S., Performance Analysis of Spatial Color Information for Object Detection Using Background Subtraction, *IERI Procedia*, 10:63–69, 2014
- [21] Stauffer, C., Grimson W.E.L., Adaptive background mixture models for real-time tracking, *Proceedings, 1999. IEEE Computer Society Conference on, IEEE*, pp. 246–252, 1999
- [22] Doyle D.D., Jennings A.L., Black J.T., Optical flow background estimation for real-time pan/tilt camera object tracking, *Measurement*, 48:195–207, 2014
- [23] Tiwari, M., Singhai, R., A Review of Detection and Tracking of Object from Image and Video Sequences, *International Journal of Computational Intelligence Research*, 13, 973–1873, 2017
- [24] Chate M., Amudha S., Gohokar V., Object Detection and tracking in Video Sequences, *ACEEE International Journal on signal & Image processing*, 3, 2012,
- [25] Mohan A.S., Resmi R., Video image processing for moving object detection and segmentation using background subtraction, In: *Computational Systems and Communications (ICCS)*, 2014 First International Conference on, IEEE, pp. 288–292, 2014
- [26] Haritaoglu I., Harwood D., Davis L.S., W/sup 4/: real-time surveillance of people and their activities, *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 22, 809–830, 2000
- [27] Zhiqiang W., Xiaopeng J., Peng W., Real-time moving object detection for video monitoring systems, *Journal of Systems Engineering and Electronics*, 17, 731–736, 2006
- [28] Zhang T., Liu Z., Lian X., Wang X., Study on moving-objects detection technique in video surveillance system, *Chinese Control and Decision Conference, IEEE*, pp. 2375–2380, 2010
- [29] Krishna M.T.G., Ravishankar M., Babu D.R.R., Automatic detection and tracking of moving objects in complex environments for video surveillance applications, In: *Electronics Computer Technology (ICECT)*, 2011 3rd International Conference on, IEEE, pp. 234–238, 2011
- [30] Due Trier., Jain A.K., Taxt T., Feature extraction methods for character recognition-A survey, *Pattern Recognition*, 29, 641–662, 1996.
- [31] Fan L., Wang Z., Cail B., Tao C., A survey on multiple object tracking algorithm, In: *Information and Automation (ICIA)*, 2016 IEEE International Conference on, IEEE, pp. 1855–1862, 2016
- [32] Javed O., Shah M., Tracking and object classification for automated surveillance, In: *European Conference on Computer Vision*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 343-357, 2002
- [33] Hu, W., Tan, T., Wang, L., Maybank, S., A Survey on Visual Surveillance of Object Motion and Behaviors, *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part C (Applications and Reviews)*, 34.3: 334-352, 2004
- [34] Talu M.F., Nesne Takip Yöntemlerinin Sınıflandırılması, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen*

- Bilim. Derg., 18, 45–63, 2010
- [35] Yilmaz A., Javed O., Shah M., Object Tracking: A Survey, *ACM computing surveys.*, 38, 2006
- [36] Parekh H.S., Thakore D.G., Jaliya U.K., A survey on object detection and tracking methods, *International Journal of Innovative Research in Computer and Communication Engineering*, 2.2: 2970-2979. 2014
- [37] Bagherpour P., Cheraghi S.A., Mokji M.B.M., Upper Body Tracking Using KLT and Kalman Filter, *Procedia Computer Science*, 13, 185–191, 2012
- [38] Wang, N., Yeung, D.-Y., Learning a deep compact image representation for visual tracking, *Advances in neural information processing systems.*, p. 809-817, 2013.
- [39] Zhou X, Xie L, Zhang P, Zhang Y. An ensemble of deep neural networks for object tracking, In: *Image Processing (ICIP), 2014 IEEE International Conference on, IEEE*, p. 843-847, 2014
- [40] Zhang D., Maei H., Wang X., Wang Y.-F., Deep Reinforcement Learning for Visual Object Tracking in Videos, *arXiv Prepr. arXiv1701.08936*, 2017
- [41] Girshick R., Donahue J., Darrell T., Malik J., Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation, In: *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, pp.580–587, 2014
- [42] Behrendt K., Novak L., Botros R., A deep learning approach to traffic lights: Detection, tracking, and classification, In: *Robotics and Automation (ICRA), 2017 IEEE International Conference on*, pp. 1370–1377, 2017
- [43] Gordon D., Farhadi A., Fox D., Re3: Real-Time Recurrent Regression Networks for Object Tracking, *arXiv preprint arXiv:1705.06368*, 2017.
- [44] Bae S.-H., Yoon K.-J., Confidence-Based Data Association and Discriminative Deep Appearance Learning for Robust Online Multi-Object Tracking, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2017



Bazı ağır metallerin (Cu ve Zn) tarla şartlarında ekmeklik buğday verimine ve toksikliğine etkilerinin belirlenmesi

İlknur YURDAKUL^{*1}, Kadriye KALINBACAK², Dilek TERZİ³, Remzi Murat PEKER¹

Özet

Tehlikeli atıkların depolanması, işlenmesi, kullanımı, taşınması ve bertarafının kontrolü sağlık, çevre koruma, doğal kaynak yönetimi ve sürdürülebilir kalkınma açısından önemlidir. Bitkilerin toksik ağır metalleri almaları ve bünyelerinde biriktirmeleri kendi gelişimlerinin kısıtlanmasına, gıda zincirine girerek insan sağlığının tehdit edilmesine neden olmaktadır. Bu çalışma Bakır (Cu) ve Çinkonun (Zn) tarla şartlarında ekmeklik buğdayın gelişimine ve verimine etkilerinin, toksik ağır metal miktarının toprak ve bitkideki kritik derişimlerinin incelenmesi için planlanmıştır. Çalışma buğday-nohut münavebesi ile tesadüf bloklarında çakılı, üç tekerrürlü olarak Cu'nun 20, 40, 60 ve Zn'nin 50, 100, 200 kg da⁻¹ düzeylerinde tarla şartlarına uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Toprağa uygulanan 18,5 kg Cu da⁻¹ buğday bitkisinin verimini % 10 azaltarak toksik olmuştur. Buğday danesinin kuru ağırlığında 6.6 mg Cu kg⁻¹ toksiklik seviyesi, toksikliğin oluştuğu durumda toprakta 335 mg Cu_T kg⁻¹ ve 111 mg Cu_{DTPA} kg⁻¹ kritik konsantrasyon olarak tespit edilmiştir. Buğday bitkisinin yaprağı uygulanan Cu seviyeleri için toksiklik belirtisi oluşturmamıştır. Bakır ve Çinko uygulamaları ile bitkinin yaprak, dane, toprakta toplam ve DTPA ile ekstrakte edilebilen element miktarları arasındaki ilişki önemli olmuştur. Zn elementinin toksik etkisi oluşmazken Cu elementinin de ikinci ve üçüncü yılda buğday verimine toksik etkisi ortadan kalkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, bakır, çinko, potansiyel toksik, ekmeklik buğday, tarla

Determination of the effects of some heavy metals (Cu and Zn) on the yield and toxicity of bread wheat in field conditions

Abstract

The storage of hazardous waste, reprocessing, use, handling and disposal of control, health, environmental protection, natural resource management and is important for sustainable development. Plants due to toxic heavy metals accumulate in the body to receive and enter the food chain restriction and their developments are the cause of human health threat. Study aimed at determining, the effect of various potential toxic heavy metals (Cu ve Zn) on the yield and growth of wheat in field condition; metal toxicity in soil; critical toxic concentration and toxicity symptoms; DTPA-extracted and total heavy metals being applied. Elucidating possible relations between soil applied metals and pre-existed metals in soil, treatments and plant-metal concentrations were also among the objectives of the study. Water soluble forms of heavy metals (sulfate) were applied to soil then, a wheat-chickpea rotation system was followed. Gün-91 wheat and Gökçe chickpea species were used as test plants. Experiment was designed as a fixed randomized blocks with 3 replications and 7 elements. Metals being applied are; 20, 4, 60 mg Cu kg⁻¹ and 50, 100, 200 kg Zn da⁻¹. Cu was determined to be toxic in the first year. Soil-applied Cu doses of 18,5 kg da⁻¹ was observed to bring about 10 % decrease in maximum yield. Critical Cu level was not attained in wheat foliar. 6,6 mg kg⁻¹ Cu in grain and 335 mg kg⁻¹ Cu in soil were identified to be critical concentration and resulted in 10 % subsidence in the maximum yield of wheat grain. As the soil-applied Cu increased, so did total Cu in soil, DTPA-extracted Cu, Cu concentration in wheat foliar and wheat grain. Increases were noted to be statistically significant. In second years wheat Cu and Zn didn't create differences to the extent that it could be noted in wheat yield. Toxicity of Cu and Zn, which were only applied in the first year of the experiment, disappeared at the third wheat growing period.

Keywords: Heavy metal, copper, zinc, potentially toxic, bread wheat (*Triticum aestivum* L.), field

¹ T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

² T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

³ T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: ilknur.yurdakul@tarim.gov.tr

1. Giriş

Sanayi faaliyeti sırasında meydana gelen toprak, hava ve su kirliliği gelişmiş ülkelerin en önemli sorunlarıdır. Belli bölgelerde yoğunlaşan kontrolsüz ve alt yapısız hızlı sanayileşme, kentleşme, ayrıca bilinçsiz tüketim ülkemizin doğal yaşamının dengesinin bozulmasına, akarsuların denizlerin ve tarım alanlarının yani çevrenin çeşitli kirlenmeler tarafından kirlenmesine neden olmuştur. Bu kirlenme hızla artmaktadır. Arta kalan ürünler, çevre açısından dolayısıyla insanlığın geleceği açısından bir tehdit oluşturmaktadır. Bütün ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda toksiktir, McLaughlin ve Ark. 1999 [1]. Fabrika bacalarından çevreye yayılan baca gazlarının bileşimindeki tehlikeli maddeler veya direk olarak akarsulara bırakılan fabrika atıkları kirlenmenin ana kaynağıdır. Her geçen gün biraz daha artan bu atıklar, toprak ve yeraltı sularını kirlenmekte, insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Potansiyel toksik elementlerin insan ve hayvan bünyesindeki birikimleri zehir etkisi yapmaktadır. Topraktaki hareketlerinin çok az fiksasyonlarının çok fazla olmasından dolayı ağır metaller gizli bir tehlike kaynağıdır. Potansiyel toksik elementler, birçok sanayi dalında fazlaca kullanılmaktadır. Maden atık sahalarındaki endüstriyel atık ve atıklardan sızan sular çevreye ağır metallerle birlikte yayılmaktadırlar. Balıkesir Balya Pb-Zn maden atık sahasından düşük pH'lı (2,7) ve yüksek metal içerikli (1,88 mg Pb L⁻¹, 24 mg Zn L⁻¹, 2,5 mg As L⁻¹ ve 17 mg Cu L⁻¹) asidik atık ve atık sızıntıları ile çevre tehdit altında kalmaktadır, Balcı ve Ark. 2014 [2]. İlerleyen tarım teknolojisi ve tarım faaliyetlerindeki artışlar endüstriyel atık miktarlarının artmasına neden olmaktadır. Baran ve Ark. 1995 [3]'na göre tütün tozu yüksek miktarda Cu ve Zn içermekte, toplam metal miktarları Fe, Mn, Cu ve Zn için 2368, 70, 27 ve 121 mg L⁻¹, suda çözünür formlarına ait miktarları 14,1, 23, 7,9 ve 10,7 mg L⁻¹'dir. Kuo ve Ark. 1983 [4], Cu tasfiye fırından uzaklaşan mesafelerde, toprağın Cu, Zn ve Cd ile kirlenmesini inceledikleri çalışmalarında kirlenmenin büyük çoğunluğunun en yakın çevrede olduğunu bildirmişlerdir. Toplam Cd'nin % 30-60'ının MgCl₂ çözeltisinde değişebilir olduğu, Cu, Zn ve Cd'nin topraklardaki hareketinin sınırlı olduğunu, derinlikle bu elementlerin kesin bir azalma göstermesinin bunun kanıtı olduğu, kirlenmemiş alanlardaki Cd, Cu ve Zn'nin alt topraktaki miktarlarına bakıldığında batı Washington koşullarında Cd'nin Cu ve Zn'den daha fazla yıkanabilir olduğunu da açıklamışlardır. Nikel, Bakır, Çinko ve Kadmiyumun toprak analizleri bakımından aynı grupta değerlendirilmesi için yeterli neden olduğu, bu elementlerin ana mineraller halinde bulunduğu hidroksit, fosfat, karbonat ve silikat halinde çökdikleri, silikat killeri tarafından absorbe edildikleri, toprak organik maddesiyle çözünemez ve çözünebilir bileşenler oluşturdukları da bildirilmektedir, Baker ve Amacher 1982 [5].

Uzun yıllar boyunca gerçekleştirilen çalışmalarla araştırmacılar sera şartlarında ağır metallerin ekstraksiyon yöntemlerini ve bitkilerdeki tepkilerini ortaya çıkarmaya çalışmışlardır. California topraklarında serada Zn'nin mısır verimine etkileri ve Zn ekstraksiyon yöntemleri (Amonyum asetat-dithizon, DTPA, 0,1 N HCl, ve Na₂EDTA) çalışılmış ve Dithizon ve DTPA arasında en yüksek korelasyon olduğu bulunmuştur. Toprağa uygulanan Zn'nin Dithizon yöntemi ile tayin edilen miktarının 0,55 mg kg⁻¹ düzeyinde mısır verimini önemli derecede artırdığı 1 mg kg⁻¹ düzeyinde mısır veriminde artış olmadığı, 1,35 mg kg⁻¹ Zn değerinin üzerinde uygulanan Zn'nin mısır veriminde bir değişiklik yapmadığı bildirilmiştir, Brown ve Ark. 1971 [6].

Hara ve Sonada 1979 [7], tarafından gerçekleştirilen çalışmada 1-10 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında besin çözeltisinde yetiştirdikleri lahana bitkilerinde çözeltideki Cr

(VI), Cu, Cd ve Hg (II)'nin baş bağlama zararı nedeniyle bitkiye toksik olduğu buna karşın Mn, Fe ve Zn'nin diğer ağır metallerden daha az toksik olduğu bildirilmiştir. Mn, Zn, Co, Ni ve Cd'nin bütün bitki organlarına taşındığı V, Cr (III), Cr (VI), Fe, Cu, Hg (I) ve Hg (II)'nin bitki köklerinde biriktiği bulunmuştur. White ve Chaney 1980 [8], pH'sını 5,5 ve 6,3'e ayarladıkları topraklarda 1,3-196 (pH 5.5) ve 1,3-524 (pH 6,3) mg kg⁻¹ düzeylerinde Zn (ZnSO₄.7H₂O) uygulaması yapmış ve her Zn düzeyinde Zn'nin % 1'i kadar Cd'yi (3CdSO₄.8H₂O) topraklara ilave ederek soya yetiştirdiklerinde düşük pH'lı topraklarda yetişen bitkilerin yapraklarındaki Zn derişiminin 500 mg kg⁻¹ düzeyini geçtiği halde toksik olmazken, pH 6,3'de en yüksek uygulama düzeyinde (524 mg kg⁻¹) bitki yaprağındaki Zn düzeyinin <300 mg kg⁻¹ olduğu halde toksik olduğunu, bunun pH'nın toksiklik üzerine olan etkisini iyi yansıttığını bildirmişlerdir. Gedikoğlu ve Ark. 1998 [9], potansiyel toksik elementlerden Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Mo, Cd, Cr, Al, As ve Pb'yi artan dozlarda serada toprağa uygulayarak buğday yetiştirmişlerdir. Çalışmalarında; killi toprakta buğday bitkisine toksik olan Cu ve Zn uygulama düzeyi 19,6 ve 118,6 mg kg⁻¹, killi tınlı toprakta 25,3 ve 271,7 mg kg⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Bitkide toksiklik eşik değerinin Cu ve Zn için killi toprakta 16,7, 201,7 mg kg⁻¹ ve killi tınlı toprakta 19,3, 246,3 mg kg⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Türkiye toprakları için 0,001M EDDHA (0,1M NaNO₃ içinde) ve 0,005M DTPA + 0,01M TEA + 0,01 M CaCl₂ (pH 7,3) yöntemleri toksiklik düzeyini belirlemede en uygun ekstraksiyon yöntemleri olarak önerilmiştir.

Bitki beslenmesi için mikro besin kaynağı olan Cu ve Zn elementleri eksiklikleri söz konusu olduğunda bazı eksiklik semptomları göstererek bitki gelişimini olumsuz etkilemektedirler. Rehm ve Schmitt 2002 [10], bitki yetiştirmede Cu'nun önemini inceledikleri çalışmalarında mısır, soya ve buğday bitkisinin dokusundaki Cu miktarlarını ihtiyaç düzeylerine göre sınıflandırmışlardır. Mısır, soya ve buğday bitkilerinde Cu eksiklikleri söz konusu olduğunda Cu miktarlarının <2, <5 ve <3 mg kg⁻¹, yeterli miktarda Cu olması durumunda 5,1-20, 9,1-30 ve 5,1-20 mg kg⁻¹ arasında Cu miktarından bahsedildiğini bildirmişlerdir.

Potansiyel toksik elementler birikimleri ile bitkilerin gelişimlerinin kısıtlanmasına neden olduğu gibi besin zinciri yolu ile insan ve hayvan sağlığını da tehdit etmektedir. Bitkideki miktarları ve bitkiye etkileri bu anlamda da incelenmeli ve takip edilmelidir. Korzeniewska ve Ark. 2003 [11], bitki (buğday, arpa, yulaf, çavdar, mısır ve bezelye) dokusundaki Cu miktarının toksisitesinin nasıl değerlendirileceğini araştırmışlar ve bitkilerin yapraklarında Cu içeriğinin bitkinin veriminde azalma gerçekleşmesine rağmen, fitotoksitesini açıklamada yeterli olmadığını ancak, kök dokusundaki Cu miktarının Cu fitotoksitesini açıklamada daha iyi bir indikatör olduğunu belirtmişlerdir. Fortunati ve Ark. 2005 [12], düşük pH nedeniyle serbest kalan Al ve Mn'li asidik topraklarda Cu kirliliğini incelemişler, Cu⁺²'nin, Al⁺³ varlığında daha az toksik olurken Mn⁺²'nin varlığından etkilenmediğini bildirmişlerdir. Sönmez ve Ark. 2006 [13], kireçli topraklara CuSO₄.5H₂O ile hazırlanmış 1000 ve 2000 mg kg⁻¹ Cu'yu sera şartlarında uygulayarak yetiştirdikleri domatestede verim, meyve sayısı, kuru kök ağırlığı ve bitki yüksekliğinin topraktaki Cu miktarının artışı ile azaldığını bulmuşlardır. Mamata ve Ark. 2007 [14], kompostlanmış katı atıktan 50, 100, 150, 200 ve 250 kg ha⁻¹ kullanarak buğday yetiştirmişler ve ağır metal birikiminin tohumdan çok bitkinin diğer bölümlerinde biriktiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışma sonucunda Ni, Zn, Cd ve Pb'nin bitkide 250 kg ha⁻¹ uygulamasında toksik bir etki oluşturmadığını bildirmişlerdir. Warne ve Ark. 2008 [15], Cu ve Zn tuzlarının (EC10, EC20 ve EC50) 11 alanda

toprağa ilave edilmesi ile buğday yetiştirerek, dane ile biyokütle (kısa süreli bitki yetiştirildiği durumda alınan) arasında bir ilişki olmadığını kısa süreli bitki yetiştirildiği durumda, tarla ve laboratuvar verilerinde Cu'da önemlilik bulunurken Zn'de bulunmadığını belirtmişlerdir. Tarla şartlarında Cu toksisitesinde (EC10 ve EC20) en iyi modellemenin pH ve organik karbon arasında, Zn için (EC10, EC20 and EC50) pH ve katyon değişim kapasitesi arasında bulunduğunu bildirmişlerdir. Ağır metallerle gerçekleştirilen çalışmalarda toksisitenin belirlenmesi ve dokulardaki kritik konsantrasyonların tespitinde farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Ulrich ve Hills 1967 [16], tarafından geliştirilen kavramlarla, bitkiler tarafından alınan element miktarlarının bitkinin gelişim eğrisi içindeki yeri birkaç aşamada açıklanmıştır. Besin maddeleri için bu aşamalar, eksiklik, geçit ve yeterlilik bölgeleridir. Kritik derişim ise geçit bölgesinde yer alan, bitki veriminde % 10 azalmaya neden olan belli bir bitki aksamındaki element derişimidir şeklinde belirlenmiştir. Davis ve Ark. 1978 [17], potansiyel toksik elementin, üst kritik düzeyini, bir bitkinin aktif olarak büyümesini sürdüren dokularındaki verimi azaltan minimum konsantrasyon olarak tanımlamışlardır. Araştırmacılar, serada kum kültüründe çalışmalar yapmışlardır. Çalışma sonucunda beş yaprak aşamasındaki yazlık arpanın, yaprak ve sürgünlerindeki üst kritik element düzeylerini belirlemişlerdir. Bu düzeyler kuru madde de; Ag 4, As 20, B 80, Ba 500, Be 0,6, Cd 15, Cr 10, Cu 10, Hg 3, Li 4, Mo 135, Ni 26, Pb 35, Se 30, Sn 63, Tl 20, V 2, Zn 290 ve Zr 15 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu çalışma Cu ve Zn elementlerinin tarla şartlarında buğdayın gelişimine ve verimine etkilerinin saptanması, tarla toprağında toksik olan ağır metal miktarının belirlenmesi, buğdayda toksik olan kritik derişimin ve oluşacak toksiklik belirtilerinin açığa çıkarılması için planlanmıştır. Aynı zamanda toprağa uygulanan ağır metal miktarlarının DTPA yöntemiyle ekstrakte edilip uygulanan dozlar ile topraktaki ağır metal miktarları arasındaki ilişkinin incelenmesi ve uygulamalarla bitkideki ağır metal konsantrasyonları arasındaki ilişkinin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

2.1.1. Toprak bitki ve uygulanan element özellikleri

Araştırma, alüviyal, kolüviyal ve kahverengi büyük toprak gruplarını içeren Mürted ovasında vertikal özellikteki topraklarda gerçekleştirilmiştir. Denemenin kurulacağı bölgenin iklimi tipik kara iklimidir. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve yağışlıdır. Günlük sıcaklık farkları fazladır. Bölgede ölçülen yıllık en yüksek sıcaklık 41°C, yıllık ortalama en düşük sıcaklık -24,9 °C'dir. Temmuz ve Ağustos en sıcak aylardır. Ortalama yıllık yağış 387,2 mm'dir ve büyük kısmı kış aylarında düşmektedir OSIB 2017 [18]. Deneme alanı toprakları killi, kuvvetli alkaline reaksiyonlu, orta derecede kireç içerikli, yarayışlı potasyum miktarı yeterli seviyededir. Organik madde ve yarayışlı fosfor içeriği azdır. Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilen Cu ve Zn miktarları ortalama 1,65 ve 1,64 mg kg⁻¹ ve toplam Cu ve Zn miktarları 33,67 ve 57,22 mg kg⁻¹'dir. Bölgede tarımı yapılan kültür bitkileri içinde ekilen alanın büyüklüğü itibarıyla ilk sırada buğday yer almakta daha sonra arpa, tahıllar, baklagiller (fiğ, nohut ve yeşil mercimek), şeker pancarı ve ayçiçeği gelmektedir, Anonim, 1992 [19]. Araştırmada Gün-91 ekmeklik buğday çeşidi kullanılmıştır. Sapı 90-100 cm uzunluğunda, yapraklar yeşil renkli, tüysüz ve yarı dik duruşludur. Kışa ve kurağa dayanması iyidir. Sürme, rastık, kahverengi ve kara pasa

karşı dayanması ortadır. Sarı pasa toleranslıdır. Orta Anadolu, İç Batı Geçit ve Doğu Anadolu Bölgesinin geçit bölgelerine tavsiye edilmektedir, Anonim 1981[20]; Akgün 2012 [21]. Gökçe nohut çeşidi 30-35 cm boyolanabilen dik bir gelişme yapısına sahip, erkenci bir çeşittir. Bitki üzerinde olgunlaşma aynı zamanda olmaktadır. Antraknoz hastalığına dayanıklıdır, Anonim 1998 [20].

Kullanılacak toksik elementlerin seçiminde bileşimi oluşturan diğer elementin bitkiye toksik etki yapmayacak ve suda eriyebilecek formları (CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O) kullanılmıştır.

2.2. Metod

Deneme çakılı olarak, buğday-nohut-buğday münavebesinde 5 yıl yağışa dayalı olarak, 3 tekerrürlü ve tesadüf blokları deneme deseninde kurulmuştur, Yurtsever 1984 [22]. Ağır metal uygulamasının yapıldığı bileşiklerden gelen kükkürt farkını ortadan kaldırmak için kükkürt ayarlaması ile ilk ekim yılında elementler toprağa karıştırılmıştır. Her parselde temel azotlu gübre (Amonyum Nitrat, % 26) ekimde ve kardeşlenme başlangıcında, fosforlu gübre (Triple Süper Fosfat, % 42-44 P₂O₅) tek seferde toprak altına uygulanmıştır. Vertikal özellikteki toprak tavlı iken pullukla sürülerek kazayağı-tırmık ile ekime hazır hale getirilmiş, hazırlanan Cu ve Zn parsel yüzeyine eşit bir şekilde uygulanarak tırmıkla karıştırılarak dağıtılmıştır. Buğday-nohut münavebesi ile tohum ekimi, gübre uygulamaları ve gerekli yabancı ot mücadelesi ile ekim zamanı buğdayın ilaçlanması yapılmıştır. Parsel ölçüleri; ekimde, 3,20 m x 2,00 m (6,40 m²) nohut hasatında, 2,56 m x 1,50 m (3,84 m²), buğday hasatında, 2,88 m x 1,50 m (4,32 m²) olarak alınmıştır. Parseller belirlenen düzeylerde toksik element uygulamaları yapılarak, buğdayın ve nohutun çimlenmesi takip edilmiş, çimlenmenin gerçekleşme durumu ve çimlenen parsellerdeki bitkilerin gelişimleri not edilerek, toksik elemente bitkinin (yaprak, sap ve dane) gösterdiği toksiklik belirtileri, hangi düzeyde ve ne şekilde ortaya çıktığı takip edilmiştir. Hasat olgunluğuna gelmiş buğdaylar tırpanla, baklalar sararıp, yapraklar kırmızı kahverengi olduğunda nohut elle hasat edilmiştir.

2.2.1. Bitki ve toprak analiz yöntemleri

Bitki analizleri için yaprak örnekleri buğday çiçeklenme devresinde başaklar aşağı yukarı tam olarak çıktığı zaman bitkilerin tepesindeki ilk 4 yaprak tesadüfi olarak seçilerek alınmıştır, Kacar 1972 [23]. Her parselde ait yaprak ve dane örnekleri laboratuvarında 65 °C'de kurularak öğütülmüş yaş yakmaları (HNO₃+ HClO₄) yapılarak analiz edilmiştir. Denemenin her parselden Jackson 1962 [24], tarafından bildirildiği gibi 0-20 cm derinlikten özel yapılmış pirinç alaşım kürek ile toprak örnekleri alınarak, elenmiş (2 mm) hava kuru/fırın kuru işlemlerinden sonra analize hazır hale getirilmiştir. Richards 1954 [25], tarafından bildirildiği şekilde; suyla doygunluk (%), toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilmek suretiyle, toprak reaksiyonu; su ile doygun toprakta pH-metre ile ölçülerek, bitki tarafından alınabilir potasyum (kg K₂O da⁻¹); ekstrakt eriyiği olarak 1 N Amonyum Asetat (pH 7.0) kullanılarak ekstrakte geçen potasyum miktarı fleym-fotometrede ölçülerek tayin edilmiştir. Toplam tuz (%), kondaktivimetre ile suyla doygun toprakta elektriksel geçirgenlik ölçülerek tayin edilmiştir, US Soil Survey Staff 1954 [26]. Toplam kireç (%); Çağlar 1949 [27], tarafından bildirildiği şekilde Scheibler kalsimetresi, organik madde (%); modifiye edilmiş Walkley-Black metodu ile tayin edilmiştir, Walkley ve Black 1934 [28]. Bitki tarafından alınabilir fosfor (kg P₂O₅ da⁻¹); Olsen ve Ark. 1954 [29], tarafından geliştirilen, ekstrakt eriyiği 0,5 M NaHCO₃ (pH 8,5) olan metot ile tayin

edilmiştir. Ağır metal analizleri Lindsay ve Norvell 1978 [30], tarafından bildirilen 0,005 M DTPA + 0,01 M CaCl₂ + 0,1 M TEA (pH 7,3) yöntemine göre AAS kullanılarak yapılmıştır. Toplam ağır metal analizleri yaş yakma (nitrik-perklorik asit) yapıldıktan sonra AAS kullanılarak belirlenmiştir.

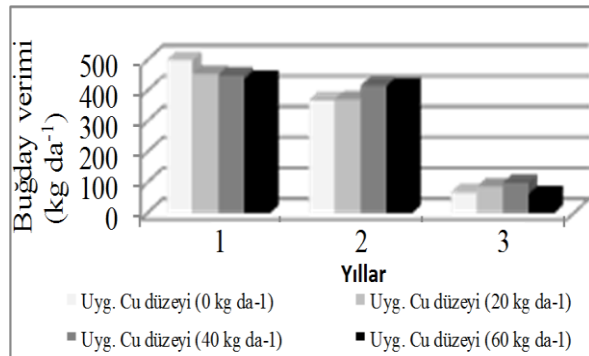
2.2.2. Analiz ve değerlendirme yöntemleri

Bitkideki toksik etkiyi yaratan elementin en az miktarını belirlemek için maksimum üründen % 10'luk azalmaya neden olan toksik element miktarı kullanılmıştır (Ulrich ve Hills, 1967). Uygulanan ağır metal dozlarına göre, bitkilerdeki ve topraklardaki ağır metal içeriklerinin kıyaslanmasında regresyon analizi yapılmıştır, Yurtsever 1984 [22].

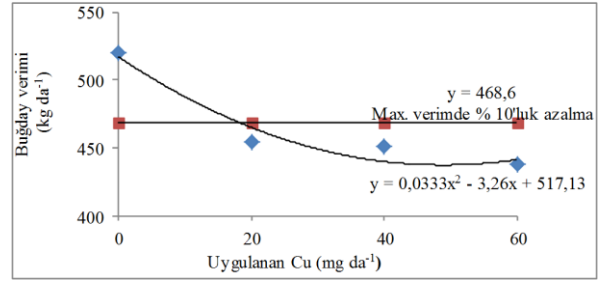
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Bakır uygulamasının buğday verimi üzerine etkisi

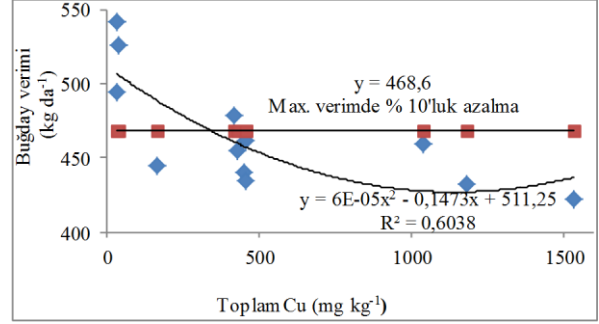
Toprağa artan düzeylerde bir kez uygulanan 20, 40 ve 60 kg Cu da⁻¹ başlangıçta buğday verimini ortalama 520,6 kg da⁻¹ değerinden 438 kg da⁻¹ değerine düşürerek istatistik olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkide bulunmuştur (Şekil 1). Bu önemlilik, buğday verimindeki azalma olarak kendini göstermiştir. 2. ve 3. buğday yıllarında, buğday verimine, toprağa ilk yılda yapılan Cu uygulamasının toksik etkisi ortadan kalkmıştır. Son buğday ekim yılında Nisan ayında gerçekleşen şiddetli soğuk nedeni ile buğday veriminde genel düşüşler oluşmuştur. Uygulanan Cu dikkate alındığında maksimum verimde %10'luk azalmayı 18,4 kg Cu da⁻¹ düzeyi sağlamıştır (Şekil 2). Ulrich ve Hills (1967)'e göre maksimum verimde %10'luk azalma (kritik konsantrasyon) topraktaki toplam Cu (Cu_t) 335 mg kg⁻¹ iken (Şekil 3) DTPA ile ekstrakte edilen Cu (Cu_{DTPA}) içeriği 111 mg kg⁻¹ (Şekil 4) bulunmaktadır. Gedikoğlu ve Ark. 1998 [9], ağır metallerin serada toksiklik seviyesini inceledikleri çalışmada Cu için toksikliğin ortaya çıktığı uygulama düzeyini killi toprakta 19,6 mg kg⁻¹ (4,9 kg da⁻¹) ve killi tınlı toprakta 25,3 mg kg⁻¹ (6,33 kg da⁻¹) olarak bulmuşlardır. Sönmez ve Ark. 2006 [13], nın kireçli topraklarda 1000 ve 2000 mg Cu kg⁻¹ uygulayarak serada yetiştirdikleri domateste verim, meyve sayısı, kuru kök ağırlığı ve bitki yüksekliğinin topraktaki Cu miktarının artışı ile azaldığı bildirilmiştir. Fortunati ve Ark. 2005 [12], düşük pH nedeniyle topraklarda Cu toksisitenin geliştiğini bildirmişlerdir. Zengin ve Ark. 2004 [31], klor tuzu halinde uygulanan Cu ve Pb'nin fasulye fidelerinin kök, gövde ve yaprak büyümesi üzerinde önemli oranlarda olumsuz etkisinin bulunduğunu, Pb ve Cu stresine kök büyümesinin daha duyarlı olduğunu, bunu gövde ve yaprak büyümesinin takip ettiğini ancak Cu'nun daha toksik olduğunu belirtmişlerdir.



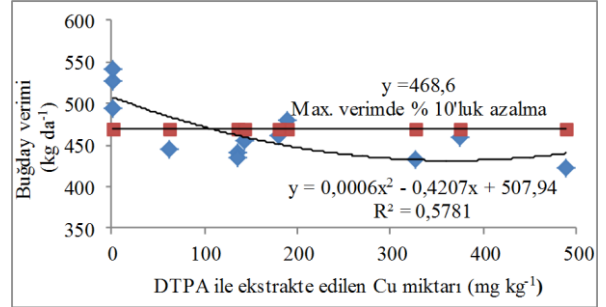
Şekil 1. Cu uygulanan topraklarda buğday verimi (kg da⁻¹) değerleri



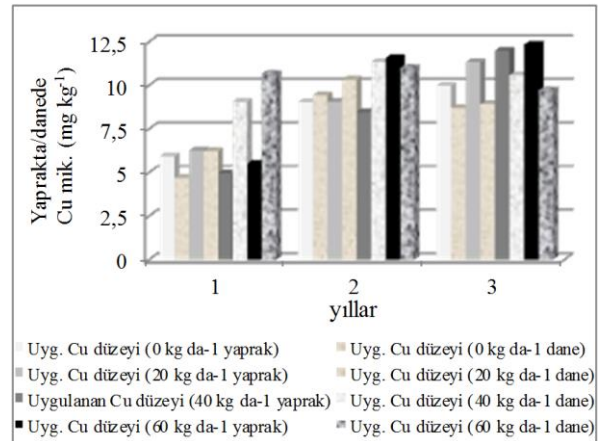
Şekil 2. Toprağa uygulanan Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)



Şekil 3. Toplam Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)



Şekil 4. DTPA ile ekstrakte edilen Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)

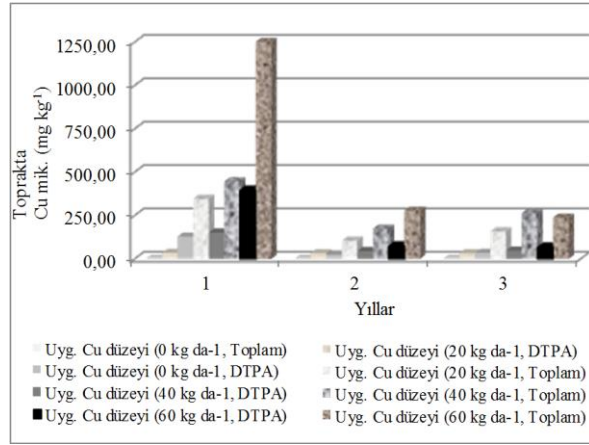


Şekil 5. Cu uygulamasına karşılık yaprak ve danede Cu miktarları (mg kg⁻¹)

3.2. Bakır uygulamasının bitki ve toprak üzerine etkisi

Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu miktarları 1., 2. ve 3. buğday ekim yıllarında 4,1–7,6; 7,9–11 ve 9,01–13 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir. Toprağa uygulanan Cu ile bitki

yaprağındaki Cu arasındaki ilişki istatistiksel olarak 1. ve 2. yılda önemsiz ($p>0,05$), ancak son yılda % 1 seviyesinde ($p<0,01$) uygulanan Cu artışı yapraktaki Cu miktarında artış sağlayacak şekilde önemli olmuştur. Buğday bitkisinin danesindeki Cu miktarları ilk uygulama yılında, 4–11 mg kg^{-1} 2. yılda 9,3–12 mg kg^{-1} ve 3. yılda 8,27–11 mg kg^{-1} arasında değişmiştir (Şekil 5). Danedeki Cu ile topraktaki Cu arasındaki ilişki ($r=0,926; 0,710; 0,582$) (1. ve 2. yıl $p<0,01$ ve 3. yıl $p<0,05$) önemli bulunmuş ve uygulama artışı ile danedeki Cu miktarlarında artış gerçekleşmiştir. Toprağa uygulanan Cu ile Cu_T ve Cu_{DTPA} miktarlarının uygulanan Cu miktarındaki artışa paralel olarak arttığı görülmüştür. İlk buğday ekim yılında Cu_T miktarı 33–1538, 2. yılda 32–250 ve 3. yılda 33–292 mg kg^{-1} arasında değişmiş Cu_T artışı istatistiksel ($r=0,901; 0,962; 0,786$) ($p<0,01$) olarak önemli bulunmuştur. Cu_{DTPA} miktarları I., II. ve III. yılda 1,46–489, 1,50–345 ve 1,61–79 mg kg^{-1} arasında bulunmuş, Cu uygulaması artışı ile Cu_{DTPA} miktarlarındaki artış istatistiksel ($r=0,904; 0,962; 0,870$) ($p<0,01$) anlamda önemli olmuştur (Şekil 6).



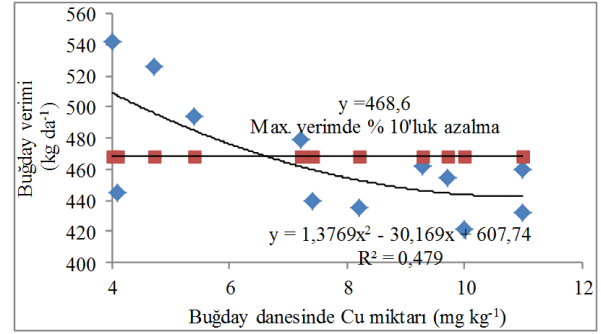
Şekil 6. Cu uygulamasına karşılık toprakta DTPA ve Toplam Cu miktarları (mg kg^{-1})

3.3. Toksik kritik derişim ve toksiklik belirtileri

Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içerikleri ile buğday verimi arasındaki ilişki önemli olmamıştır ($p>0,05$). Buğday veriminde meydana gelen azalmanın buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içeriğinden etkilenmediğini ancak Cu birikiminin köklerde oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içerikleri I. yıl için 4,1–7,6 mg kg^{-1} arasında tespit edilmiş, dolayısı ile buğday yaprağında toksik seviyeye ulaşılmamıştır. Çalışma sonuçlarına paralel olarak Şener ve Ark. 1994 [32] toprakta yetiştirilen buğdayın üst kısmındaki kritik seviyenin kuru madde de 11 mg kg^{-1} olduğunu belirtmiş, Bergman 1992 [33], tarafından Cu iyonlarının öncelikle köklerde biriktiği, yaprak ve daneye taşınmadığı bildirilmiştir. Benzer sonuçlar Korzeniowska ve Ark. 2003 [11], tarafından da buğday, arpa, yulaf, çavdar, mısır ve bezelye yapraklarındaki Cu içeriğinin bitki veriminde azalma gerçekleşmesine rağmen, fitotoksitesini açıklamada yeterli olmadığı, ancak kök dokusundaki Cu miktarının Cu fitotoksitesini açıklamada daha iyi bir indikatör olduğu belirtilmiştir.

Buğday danesindeki Cu miktarı ile buğday verim ilişkisi kontrol edilmiş sonuçlar ($p<0,05$) önemli bulunmuş, buğday veriminde azalmanın danedeki Cu içeriğinin artışı ile arttığı belirlenmiştir. Maksimum buğday veriminde %10'luk azalma, buğday danesinde 6,6 mg kg^{-1} Cu varlığında oluşmuştur (Şekil 7). Buğday bitkisinde Cu için bulunan bu değerler diğer araştırmacıların çalışma sonuçları ile de

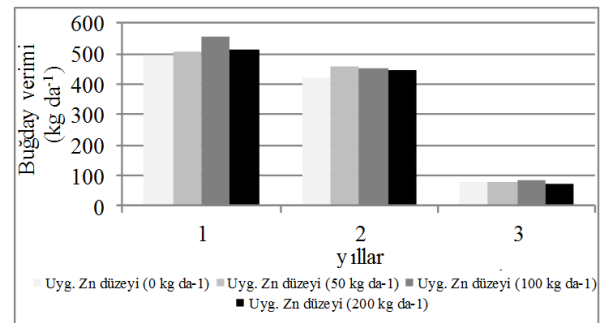
örtüşmektedir. Davis ve Ark. 1978 [17], bir bitkinin aktif olarak büyümesini sürdüren dokularındaki verimi azaltan minimum konsantrasyonu toksik elementlerin üst kritik düzeyi olarak tanımlamışlar ve yazlık arpanın yaprak ve sürgünlerindeki üst kritik düzeyleri kuru madde de Cu için 10 mg kg^{-1} olarak bulmuşlardır. MacNicol ve Backett 1985 [34], ile Mocquot ve Ark. 1996 [35], mısır filizlerindeki Cu seviyesinin 21 mg kg^{-1} olduğunu, Borkert ve Ark. 1998 [36], Cu'nun kritik toksik seviyesinin mısır ve pirinç yaprağında 20 mg kg^{-1} olduğunu belirtmişlerdir. Bergmann 1992 [33], Cu toksitesinde Fe eksikliğindeki belirtilerin gözlemlendiğini belirterek Cu^{+2} iyonlarının fazlalığının Fe alımını azaltarak yaprakların Fe miktarının azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 7. Buğday danesindeki Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)

3.4. Çinko uygulamasının buğday verimi üzerine etkisi

Toprağa uygulanan 50, 100 ve 200 kg Zn da^{-1} 'ye karşılık elde edilen buğday verimleri ortalama; 497–510, 424–448 ve 78–75 kg da^{-1} arasında değişim göstermiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre uygulanan Zn'nin buğday verimi üzerine etkisi ($p<0,05$) önemsiz bulunmuştur (Şekil 8). Sonuçlar, toprağa yapılan Zn uygulamasının buğday bitkisinin verimine toksik etki anlamında azaltıcı önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. McCauley ve Ark. 2009 [37], Zn toksikliğinin yaygın olmadığını belirterek, çok tuzlu topraklarda, yaprakların koyu yeşile dönüşeceğini kök gelişiminin gerileyeceğini bildirmişlerdir. Mamata ve Ark. 2007 [14], 50, 100, 150, 200, 250 kg ha^{-1} katı atık kullanarak buğday yetiştirdikleri çalışma sonucunda; Ni, Zn, Cd ve Pb'nin bitkide toksik bir etki oluşturmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada toprağa 200 kg da^{-1} düzeyine kadar uygulanan Zn'nin buğday bitkisinin veriminde önemli olabilecek bir azalmaya neden olmadığı, Zn'nin toksik etkisinin gözlenmediği görülmüştür. Şener ve Ark. 1994 [32], pH 5,7 olan asidik karakterli toprakta yetiştirilen buğdayın kritik seviyesinin kuru madde de 224 mg kg^{-1} olduğunu bildirmişlerdir.

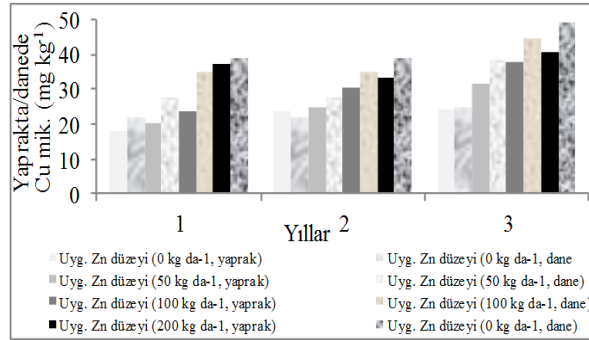


Şekil 8. Zn uygulanan topraklarda buğday verim (kg da^{-1}) değerleri

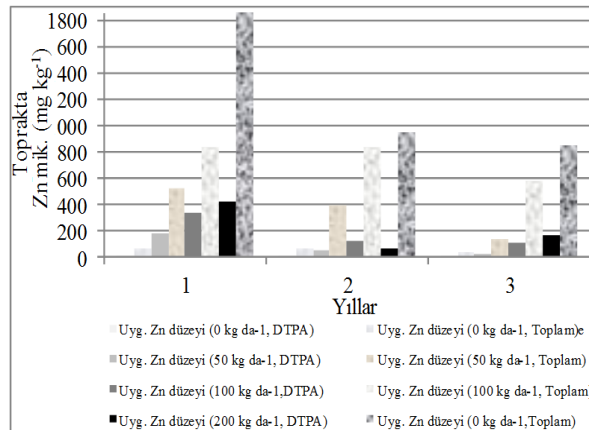
Deneme alanından elde edilen buğday bitkisinin yaprak ve danesinde kuru madde de en fazla 76 mg Zn kg⁻¹ elde edilmiş olduğundan önceki çalışmalarda toksiklik kriteri olarak bildirilen 224 mg Zn kg⁻¹ değerleri bitkide oluşmamıştır. Dolayısı ile buğday bitkisinde Zn toksiklik belirtileri oluşmamıştır. Zn uygulamasının yapıldığı parsellerde ekim dönemi boyunca toksiklik simptomu olabilecek bir gelişme gözlenmemiştir.

Çinko uygulamasının bitki ve toprak üzerine etkisi

Çinko uygulanan topraktaki toplam Zn (Z_{NT}) ve DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn (Z_{NDTPA}) miktarlarındaki değişim incelenmiştir. Yıllar itibarı ile buğday bitkisindeki Z_{NT} miktarları 62–1859, 66–950 ve 44–854 mg kg⁻¹ arasında bulunmuş, uygulanan Zn ile Z_{NT} miktarları istatistiksel (r=0,768; 0,697; 0,939) (p<0,01 ve p<0,05) anlamda önemli bir artış göstermiştir (Şekil 9 ve 10). Z_{NDTPA} miktarları 0,77–428, 1,2–71 ve 2,94–171 mg kg⁻¹ değerleri arasında artış göstererek 1. ve 3. yıllarda istatistiksel (r=0,758 ve 0,939) (p<0,01) anlamda önemli olmuştur. Buğday bitkisinin yaprağındaki Zn miktarları incelendiğinde her üç yılın değerlerinin 18–37, 25–33 ve 24–41 mg kg⁻¹ arasında artarak değiştiği bulunmuştur. 2. ve 3. buğday ekim yıllarında toprağa uygulanan Zn ile buğday bitkisinin yaprağındaki Zn miktarında artışlar istatistiksel (r= 0,564, 0,819; 0,823) olarak (p< 0,01) önemli olmuştur.



Şekil 9. Zn uygulamasına karşılık yaprak ve danede Zn miktarları (mg kg⁻¹)



Şekil 10. Zn uygulamasına karşılık toprakta DTPA ve Toplam Zn miktarları (mg kg⁻¹)

Buğday bitkisinin danesindeki Zn miktarı ilk iki yılda sırası ile 22–39, 25–49 değerlerine ulaşmıştır. Bu ilişkiler istatistiksel (r=0,753; 0,864) (p<0,01) anlamda ilk iki yıl önemli olurken son yılda toprağa Zn uygulamasının buğday danesindeki miktarı 39–58 mg kg⁻¹ değerlerinde olmuş ve Zn içeriğinin artışına uygulamanın etkisi (r=0,474) p>0,05 düzeyinde önemsiz olmuştur.

4. Sonuçlar

Cu uygulamasının buğday bitkisinin maksimum verimindeki % 10'luk azalmayı gerçekleştirdiği konsantrasyon 18,5 kg da⁻¹ ve danesinde 6,6 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu aşamada toprakta 335 mg Cu_T kg⁻¹ 111 mg Cu_{DTPA} kg⁻¹ miktarı kritik konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Buğday bitkisinin yaprağında Cu toksiklik seviyesine ulaşılmasından dolayı toksiklik semptomları izlenmemiştir. Toprağa uygulanan Cu topraktaki Cu_T ve Cu_{DTPA} miktarlarını, buğday yaprağındaki ve danesindeki Cu içeriklerini artırmış, artışlar önemli bulunmuştur. 2. ve 3. buğday ekim yıllarında toprağa ilk yıl yapılan Cu uygulaması buğday verimindeki istatistiksel önemliliğini kaybetmiş, toprağa Zn uygulamasının verim üzerine etkisi her üç yılda da istatistiksel olarak önemsiz olmuştur. Bununla birlikte toprağa yapılan Zn uygulaması buğday bitkisinin danesinde istatistiksel anlamda önemli etkisini 3. yılda kaybederken, her üç yılda bitkinin yaprağında, Z_{NT} ve Z_{NDTPA} miktarlarında önemli olacak şekilde Zn miktarında artışlara neden olmuştur. Bitkiye çinkonun toksikliğinin daha yüksek değerlere ulaşıldığında olabileceği ve bu seviyelerin çalışmalarla belirlenmesinin gerektiği ve ağır metallerle kirlenmiş alanlarda iyileştirme çalışmalarının da gündeme getirilmesinin gereği göz ardı edilmemelidir.

Kaynaklar

- [1] McLaughlin M.J., Parker D.R., Clarke J.M., Metals and micronutrients-food safety issues, Field Crops Research, 60 (1-2), 143–163, 1999.
- [2] Balcı N.Ç., Gül S., Kılıç M.M., Karagüler N.G., Sarı E., Sönmez, M.Ş., Balya (Balıkesir) Pb-Zn madeni atık sahasının biyojeokimyası ve asidik maden drenajı oluşumuna etkileri, Türkiye Jeoloji Bülteni, 57 (3), 1-24, 2014.
- [3] Baran A., Çaycı G., İnal A., Farklı tarımsal atıkların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1 (2-3), 169-172, 1995.
- [4] Kuo S., Heilman P.F., Baker A.S., Distribution and forms of copper, zinc, cadmiyum, iron, and manganese in soils near a copper smelter, Soil Sciences, 135, 101-109, 1993.
- [5] Baker D.E., Amacher M.C., Nickel, Copper, Zinc and Cadmiyum. In: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds): Methods of Soil Analysis. Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 323-336, 1982.
- [6] Brown A.L., Quick J., Eddinngs J.L., A comparison of analytical methods for soil zinc, Soil Science Society of America Journal, 35, 105-107, 1971.
- [7] Hara T., Sonoda Y., Comparison of the toxicity of heavy metals to cabbage growty, Plant and Soil, 51, 127-133, 1979.
- [8] White M.C., Chaney R.L., Zinc, cadmiyum, and manganese uptake by soybean from two zinc and cadmiyum-amended Coastal Plain soils, Soil Science Society of America Journal, 44, 308-313, 1980.
- [9] Gedikoğlu İ., Kalımbacık K., Yalçıklı A., Yurdakul İ., Bazı Ağır Metallerin Toprakdan Ekstansiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Buğday Yetiştirilerek Kalibrasyonu, Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Yıllığı, Ankara, 1998.
- [10] Rehm G., Schmitt M., Copper for Crop Production. Produced by Communication and Educational Technology Services, University of Minnesota Extension, University of Minnesota Extension office or the Distribution Center at (800), pp. 876-8636, 2002.

- [11] Korzeniowska J., Stanislawska-Glubiak E., Copper concentration in the top plant tissue as an indicator of Cu toxicity, <http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue1/environment/art-02.html>. Accessed: 23.02.2015.
- [12] Fortunati P., Lombi E., Hamon R.E., Nolan A.L., McLaughlin M.J., Effect of toxic cations on copper rhizotoxicity in wheat seedlings, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2), 372-378, 2005.
- [13] Sönmez S., Kaplan M., Sönmez N.K., Kaya H., Uz İ., High level of copper application to soil and leaves reduce the growth and yield of tomato plants, *Scientia Agricola*, 63, 213-218, 2006.
- [14] Mamata M., Sahu R.K., Sahu S.K., Padhy R.N., Growth, yield and elements content of wheat (*Triticum aestivum*) grown in composted Municipal solid wastes amended soil, *Environmental Development Sustainability*, 11, 115-126, 2007.
- [15] Warne M.S., Heemsbergen D., McLaughlin M., Bell M., Broos K., Whatmuff M., Barry G., Nash D., Pritchard D., Penney N., Models for the field-based toxicity of copper and zinc salts to wheat in 11 Australian soils and comparison to laboratory-based models, *Environmental Pollution*, 156 (3), 707-714, 2008.
- [16] Ulrich A., Hills F.J., Principles and Practices of Plant Analysis, Soil Testing and Plant Analysis, Part II. Plant Analysis, SSSA Special Publications, no: 2, 1967.
- [17] Davis R.D., Beckett P.H.T., Wollan E., Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley, *Plant and Soil*, 49, 395-408, 1978.
- [18] OSIB, Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Resmi İstatistikler, <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx>, Erişim Tarihi: 20.10.2017.
- [19] Anonim, Tarımsal Yapı ve Üretim, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Yayın No:1685, Ankara, 1992.
- [20] Anonim, Orta Anadolu'da Buğday Yetiştirme Tekniği, Orta Anadolu Bölge Ziraat Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Genel Yayın No: 39, Ankara, 1981.
- [21] Akgün İ., Altındal D., Kara B., 2011. Isparta ekolojik koşullarında ekmeklik ve makarnalık bazı buğday çeşitlerinin uygun ekim zamanlarının belirlenmesi, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17, 300-309, 2011.
- [22] Yurtsever N., Deneysel İstatistik Metotlar, Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No:121, Ankara, 1984.
- [23] Kacar B., Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri: II, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1992.
- [24] Jackson M.L., Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall Englewood cliffs, New Jersey, USA, 1962.
- [25] Richards L.A., Diagnosis and Improvement Saline and Alkaline Soils, U.S. Dep. Agr. Handbook, 60, Washington, D.C., 1954.
- [26] US Salinity Laboratory Staff., Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, Agri Handbook, No:60, USDA, 1954.
- [27] Çağlar Ö., Toprak Bilgisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1949.
- [28] Walkley A., Black I.A., An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Science*, 37, 29-38, 1934.
- [29] Olsen S.R., Cole V., Watanable F.S., Dean L.A., Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate, U.S. Dept. Agr. Cir. 939. Washington, D.C., 1954.
- [30] Lindsay W.L., Norvell W.A., Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper, *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428, 1978.
- [31] Zengin F.K., Munzuroğlu Ö., Effects of lead (Pb⁺⁺) and copper (Cu⁺⁺) on the growth of root, shoot and leaf of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings, *Gazi University Journal of Science*, 17 (3), 1-10, 2004.
- [32] Şener S., Gedikoğlu İ., Bilgin N., Güngör H., Üstün H., Çeşitli Etkenlerle Kirlenen Sulama Sularının Toprak Özelliklerine ve Bitki Verimine Etkisi, T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, APK Dairesi Başkanlığı, Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Şube Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 1994.
- [33] Bergman W., Nutritional Disorders of Plants—Development, Visual and Analytical Diagnosis, Gustav Fisher Verlag Jena, Stuttgart, New York, 1992.
- [34] MacNicol R.D., Beckett P.T.H., Critical tissue concentrations of potentially toxic elements, *Plant Soil*, 85, 107-129, 1985.
- [35] Mocquot B., Vongronsveld J., Clijsters H., Mench M., Copper toxicity in young maize plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities, *Plant Soil*, 182, 287-300, 1996.
- [36] Borkert C.M., Cox F.R., Tucker M.R., Zinc and copper toxicity in peanut, soybean, rice and corn in soil mixtures, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 2991-3005, 1998.
- [37] McCauley A., Jones C., Jacobsen J., Plant Nutrient Functions and Deficiency and Toxicity Symptoms. Montana State University, A Self-Study Course from the MSU Extension Service Continuing Education Series, pp.16, 2009.



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Kerevit (*Astacus leptodactylus* Esch. 1823) filetolarındaki vitamin E, C ve lipid peroksidasyon seviyesi üzerine farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin etkisi

Özden BARIM-ÖZ¹, Sibel KÖPRÜCÜ^{*1}, Hülya ŞAHİN¹

Özet

Bu araştırmada, farklı sıcaklık dereceleri ve sürelerinin kerevit (*A. leptodactylus*) filetolarındaki vitamin E, vitamin C ve lipid peroksidasyon seviyesi (malondialdehit-MDA) üzerine olan etkisi araştırıldı. Bunun için kerevit filetoları +4 °C, -12 °C ve -18 °C’lerde muhafaza edildi. Çalışmada abdomen filetolarındaki analizler, +4 °C’de 0., 1., 3., 6., 9. ve 12. günlerde, -12 °C ve -18 °C’lerde ise 0, 2., 4., 6., 8., 10., 12. ve 17. haftalarda yapıldı. Analizlerin yapımında yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanıldı. Elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda; vitamin E ve C miktarındaki azalmanın ve MDA miktarındaki yükselmenin +4 °C, -12 °C ve -18 °C’de süreye bağlı olarak artarak meydana geldiği (her biri için $p < 0,001$) belirlendi. Ayrıca çalışmada meydana gelen bu değişimin -18 °C ve -12 °C’ göre +4 °C’de, -18 °C’ ye göre ise -12 °C’de daha fazla olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: *Astacus leptodactylus*, HPLC, depolama, vitamin, MDA

Effects of different storage temperature and time on vitamin E, C and lipid peroxidation levels of freshwater crayfish (*Astacus leptodactylus*, ESCH., 1823) filets

Abstract

In this investigation, it was aimed to determine the effects of various storage temperatures and periods on vitamin E, C and lipid peroxidation (malondialdehit-MDA) levels of filets of *A. leptodactylus*. For this purpose, freshwater crayfish samples (*A. leptodactylus*) were stored at +4 °C, -12 °C and -18 °C. In this study, the analysis in abdomen filets were made in 0, 1, 3, 6, 9, 12 days at +4 °C and 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 17 weeks at -12 °C and -18 °C. High performance liquid chromatography was used in the construction of the analyses. In a result of the statistical analysis of the obtained parameters was determined that it occurred depending on the time that the levels of vitamin E, C decreased and the level of MDA increased ($p < 0,001$ for each one). Moreover, It was found that this changes in the study were more higher at + 4 °C according to -18 °C and -12 °C and at -12 °C according to -18 °C.

Keywords: *Astacus leptodactylus*, HPLC, storage, vitamin, MDA

1. Giriş

A. leptodactylus (kerevit) Decapoda takımına ait Crustacea (kabuklular) sınıfında yer alan ve birçok habitatta yaşama yeteneğine sahip omurgasız canlıdır. Özellikle Kuzey Amerika’nın güney eyaletlerinde, Avrupa ve Avusturalya’da yetiştiriciliği yapılmaktadır. Ülkemizde doğal olarak bulunan bu kerevitin birçok ülkede sevilerek tüketilmesi nedeniyle ekonomik değeri her geçen gün yükselmektedir [1-3].

Kerevit eti vitamin E ve C bakımından zengin gıdalar arasında yer almaktadır [4]. İnsan beslenmesinde önemli bir yeri olan vitamin E’nin eksikliğinde anemi, enfeksiyon, bazı kanser türleri, alzheimer gibi hastalıklar

¹Firat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Fırat, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: skoprucu@firat.edu.tr

tespit edilirken, vitamin C eksikliğinde eklemelerde şişme, dişlerde morarma, oküler kanamalar, tükürük ve gözyaşı bezlerinin kuruması gibi belirtiler görülmüştür [5,6]. Vitamin E ve C’nin bilinen en önemli fonksiyonlarından biri de antioksidant veya serbest radikal giderici olmasıdır. Özellikle, biyolojik sistemlerde hücre membranlarındaki fosfolipidler içerisinde oluşan doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu önlemektedirler. Bu vitaminler antioksidan vitamin olduklarından dolayı fagositik hücre membranlarının korunmasında büyük öneme sahiptirler. Oksidasyon sırasında oluşan süperoksit, diğer radikaller ve peroksitler membran enzimleri tarafından kısmen katalize edilir ve serbest hidroksil radikalleri oluşur. Bu serbest radikaller daha sonra peroksidasyon ile mitokondrial, mikrozomal ve hücre membranlarındaki doymamış yağ

asitlerini okside eder. Sonuç olarak, hücre membranlarının yapısını ve metabolizmasını bozan peroksit ve hidroperoksitler (H_2O_2) oluşur. Buna karşın antioksidan vitaminlerin fenol halkası üzerindeki hidroksil grubu, bir proton vermek suretiyle peroksit ve H_2O_2 'yi doyurur ve böylece peroksit radikallerinin aktivitesini azaltır ve biyolojik otooksidasyon için başlatıcı olan bu reaksiyon bahsedilen indirgenme ile hemen inhibe edilir ve lipid peroksit (LPO) oluşumu engellenmiş olur [6-9].

Kerevitler pazara sunulduktan sonra ya taze olarak hemen işlenmekte ya da buzdolabı ve derin dondurucularda belli bir süre saklandıktan sonra tüketilmektedir. Soğuk depolanma esnasında; sıcaklığa, kullanılan koruyucu maddeye, süreye ve paketleme tekniğine bağlı olarak besin kalitesinde azalma veya oksitlenmeyle oluşan bozulmalar meydana gelebilmektedir [10-14]. Bu nedenle insanlar için bu kadar önemli olan vitamin E ve C'nin, tüketilen kerevit filetolarında zamana bağlı olarak oluşacak kayıp miktarlarının bilinmesi sağlıklı beslenme açısından oldukça önemlidir.

Bu araştırmada, *Astacus leptodactylus* filetosundaki vitamin E, C ve lipid peroksidasyon (MDA) seviyesi üzerine farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin etkisi araştırıldı. Böylece sağlık için önemli olan bu maddelerin farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinde, aktivitesini kaybetmeden ne kadar süre kalabileceği belirlendi.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan erkek kerevitler (*Astacus leptodactylus* Esch. 1823) Keban Baraj Gölü Ağın Bölgesi'nden pinter ağları ile yakalandı. Arazi ve laboratuvar çalışması 01 Temmuz -30 Kasım tarihleri arasında yapıldı.

Bu çalışmada 30-35 g ağırlığında olan kerevitler kullanıldı. Kerevitler avlandıktan 4 saat sonra denemelere alındı. Abdomen kısmındaki kaslar çıkarıldı. Bu dokuların hemen vitamin E, C ve MDA miktarları analiz edilerek başlangıç değeri yani 0. gün ve 0. hafta olarak kaydedildi. Analizler için yeterli kerevit eti miktarları tespit edilerek vakum paketleme yapıldı. Bu paketler muhafaza sıcaklıklarına (+4 °C, -12 °C ve -18 °C) göre ortamlara yerleştirildi [15,16]. Bu çalışmada filetolar (abdomen eti) +4 °C'de 0, 1, 3, 6, 9 ve 12. günlerde, -12 °C ve -18 °C'de ise 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 17. haftalarda analiz edildi.

2.1. Vitamin E Düzeyinin Analizi

Bu analiz için dokular (200-1000 mg) tartılarak ayrıldı. Kas örnekleri 2 mL sülfirik asit ile cam-cam homejenizatöründe homejenize edildi. Bu örnekler tüplere bırakılarak üzerine 2 mL etanol ilave edildi. Her bir örnek 5 dk vorteks ile karıştırıldıktan sonra üzerine 0,3 ml hekzan bırakıldı. Tüpler 2500 rpm'de 5 dk santrifüj edildi. Elde edilen örneklerde oluşan fazlar ayrılarak farklı tüplere aktarıldı. Üst kısımdaki fazın alındığı tüplere 200 µL hekzan tekrar ilave edilerek 2500 rpm'de 5 dk tekrar santrifüj edildi. Tüplerdeki hekzan azot ile buharlaştırıldı. Tüplerden alınan örnekler HPLC şişelerine yerleştirildi [17,18]. HPLC'de okunan örnekler mg kg⁻¹ olarak değerlendirildi. HPLC'de fazın akış hızı 1.0 mL min⁻¹, Kromatogramlar 296 nm ve enjeksiyon hacmi 50 µL idi. Techsphere ODS-2 paketli sütun (5 mm parçacık, 250x4.6 ID) kullanıldı.

2.2. Vitamin C ve MDA Düzeylerinin Analizi

Vitamin C ve malondialdehit analizleri için kas dokusundan 1000-1500 mg arasında tartılarak ayrıldı. Bu dokular perklorik asit ve saf su ile cam-cam

homejenizatöründe homejenize edildi. Her bir örnek 20 dk vorteks ile karıştırıldıktan sonra 2500 rpm'de 45 dk santrifüj edildi. Elde edilen örneklerden 500 µL alınarak HPLC şişelerine yerleştirildi [19]. HPLC'de okunan örnekler mg kg⁻¹ olarak hesaplandı. HPLC mobil 30 mM KH_2PO_4 - metanol (82.5+ 17.5, v/v %, pH 3.6) içerdi. Fazın akış hızı 1.2 mL min⁻¹, Kromatogramlar 250 nm ve 20 µL enjeksiyon hacmindeydi. Wakosil II 5C18 RS 5µm (150 x 4.6 mm SS, SGE, AUS) kolonu oda sıcaklığında kullanıldı.

İncelenen parametrelere ait değerlerin karşılaştırılmasında 'SPSS 21,0' paket programı kullanılarak One Way Anova-Duncan ve T-Testi uygulandı.

3. Bulgular

Bu çalışma sonucunda A. leptodactylus filetolarındaki vitamin E, C ve MDA seviyesinin zamana ve farklı muhafaza sıcaklığına bağlı olarak değiştiği tespit edildi.

Elde edilen verilere göre +4°C'de muhafaza edilen kerevit filetolarındaki vitamin E miktarının 0. güne oranla 1. günde %8,11, 3. günde %29,66, 6. günde %59,412, 9. günde %71,85 ve 12. günde %84,47 oranında, vitamin C miktarının ise 0. güne oranla 1. günde %3,69, 3. günde %35,53, 6. günde %51,39, 9. günde %80,21 ve 12. günde %90,50 oranında azaldığı kaydedildi. Ayrıca bu muhafaza sıcaklığındaki MDA seviyesinin 0. güne oranla 1. günde %13,04, 3. günde %68,11, 6. günde %389,44, 9. günde %763,76 ve 12. günde %1004,34 oranında azaldığı da belirlendi (Tablo 1).

Tablo 1. A. leptodactylus filetolarının +4 °C'de farklı muhafaza sürelerinde depolanması sonucunda vitamin E, C ve lipid peroksidasyon (MDA) miktarlarındaki değişim.

FMS	Vitamin E	Vitamin C	MDA
0.G	11,248±1,558 ^a	77,034±4,326 ^a	0,483±0,137 ^c
1.G	10,335±1,413 ^a	74,190±4,510 ^a	0,499±0,164 ^c
3.G	7,911±0,927 ^b	49,663±2,407 ^b	0,812±0,247 ^d
6.G	4,565±1,058 ^c	37,439±5,154 ^c	2,364±0,319 ^c
9.G	3,166±0,650 ^d	15,243±2,736 ^d	4,172±0,361 ^b
12.G	1,746±0,372 ^e	7,315±1,592 ^e	5,334±0,089 ^a
P	***	***	***

FMS: Filetoların muhafaza süresi, G: Gün, a, b, c, d, e: Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki istatistiksel farklılığı göstermektedir (One-Way Anova-Duncan testi),
***: p<0,001

Kerevit etinin -12°C ve -18°C de 17 hafta süresince depolanması sonucunda vitamin E ve C düzeyinde azalmalar tespit edildi. Bu azalma -12°C ve -18°C'de vitamin E miktarlarında sırasıyla 0, güne oranla 2, haftada %16,18 ve %5,76, 4, haftada %31,16 ve %16,90, 6, haftada %38,83 ve %26,10, 8, haftada %67,72 ve %56,26, 10, haftada %74,85 ve %64,26, 12 haftada %85,80 ve %73,95 ve 17, haftada %94,39 ve %85,39 oranında, vitamin C miktarında ise 0, güne oranla 2, haftada %18,70 ve %16,84, 4, haftada %31,09 ve %17,19, 6, haftada %58,29 ve %51,60, 8, haftada %73,20 ve %57,72, 10, haftada %80,71 ve %66,17, 12 haftada %86,58 ve %73,63 ve 17, haftada %95,47 ve %89,54 oranında olduğu saptandı. MDA düzeyinin zamana bağlı olarak yükseldiği -12°C ve -18°C'de sırasıyla, 0. güne oranla 2. haftada %28,77 ve %6,21, 4. haftada %89,23 ve %27,95, 6. haftada %292,54 ve %120,49, 8. haftada %388,81 ve %99,60, 10. haftada %653,83 ve %420,08, 12 haftada %856,72 ve %632,29 ve 17. haftada %1022,98 ve %772,25 oranında olduğu belirlendi (Tablo 2).

Tablo 2. *A. leptodactylus* filetolarının -12°C ve -18°C'de farklı sürelerinde depolanması sonucunda vitamin E, C ve lipid peroksidasyon (MDA) miktarlarındaki değişim.

FMS	Sıcaklık (°C)	VE	PE	VC	PC	MDA	PMDA
0.H	-	11,248±1,558 ^a	-	77,034±4,326 ^a	-	0,483±0,137 ^g	-
	-	11,248±1,558 ^x		77,034±4,326 ^x		0,483±0,137 ^m	
2.H	-12 °C	9,382±0,910 ^b	*	62,622±3,352 ^b	-	0,622±0,099 ^g	*
	-18 °C	10,600±1,462 ^x		64,056±2,410 ^y		0,513±0,072 ^m	
4.H	-12 °C	7,743±1,045 ^c	-	53,080±2,628 ^c	***	0,914±0,090 ^f	**
	-18 °C	9,346±1,930 ^y		63,790±1,132 ^y		0,618±0,049 ^f	
6.H	-12 °C	6,880±0,816 ^c	**	32,130±1,997 ^d	***	1,896±0,122 ^e	***
	-18 °C	8,312±1,364 ^z		37,282±2,23 ^z		1,064±0,194 ^p	
8.H	-12 °C	3,630±0,478 ^d	***	20,638±3,755 ^e	***	2,361±0,113 ^d	**
	-18 °C	4,919±0,327 ^t		32,565±2,830 ^t		1,924±0,096 ^t	
10.H	-12 °C	2,828±0,267 ^d	***	14,853±2,125 ^f	***	3,614±0,327 ^c	**
	-18 °C	4,020±0,635 ^t		26,058±2,018 ^p		2,512±0,402 ^z	
12.H	-12 °C	1,597±0,235 ^e	**	10,333±1,043 ^g	***	4,621±0,548 ^b	**
	-18 °C	2,930±0,972 ^p		20,308±2,647 ^r		3,537±0,627 ^y	
17.H	-12 °C	0,631±0,011 ^f	***	3,488±0,213 ^h	***	5,424±0,374 ^a	***
	-18 °C	1,643±0,022 ^r		8,053±1,491 ^m		4,213±0,319 ^s	
P ₁₂		***		***		***	
P ₁₈		***		***		***	

FMS: Filetoların muhafaza süresi, H: Hafta.

P₁₂: -12 °C'de muhafaza edilen filetoların vitamin E, C ve MDA düzeylerinin karşılaştırılmasında kullanılan a, b, c, d, e, f, g, h harfleri haftalara göre istatistiksel farklılığı göstermektedir. P₁₈: -18 °C'de muhafaza edilen filetoların vitamin E, C ve MDA düzeylerinin karşılaştırılmasında kullanılan x, y, z, t, p, r, m harfleri haftalara göre istatistiksel farklılığı göstermektedir (One-Way Anova-Duncan testi).

PE, PC, PMDA: Aynı haftalara ait -12 ve 18 °C'de muhafaza edilen filetoların vitamin E, C ve MDA düzeylerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. İkili karşılaştırma olduğundan dolayı harflendirme yapılmadı (Independent Samples-T Testi), *: p<0,05, **: p<0,01, ***: p<0,001.

4. Tartışma

Kerevit filetolarında başlangıç vitamin E miktarı 11,248±1,558 µg g-1 iken vitamin C miktarı 77,034±4,326 µg g-1 olarak belirlendi. *A. leptodactylus* türü kerevitin kas dokusunun analizini yapan Harlıoğlu ve Köprücü [20] vitamin E değerini 16,14 µg g-1, vitamin C değerini 38,03 µg g-1 olarak tespit etmişlerdir. Aynı kerevit türü üzerine çalışma yapan Barım ve Karatepe [4] ise vitamin E değerini 6,76 µg g-1, vitamin C değerini 94,89 µg g-1 olarak saptamıştır. Arslan ve ark. [15] tarafından aynı bölgede yapılan çalışmada *O. mykiss* (711,3 µg 100g-1), *C. carpio* (787,4 µg 100g-1) ve *C. trutta* (656,4 µg 100g-1) türlerinde de vitamin E değeri tespit edilmiştir. Farklı bölgelerde farklı türler üzerine yapılan çalışlarda da vitamin E ve C değerleri belirlenmiştir. Örneğin vitamin E değeri belirlenen bazı türler *O. mykiss* (5 µg g-1), *T. thynnus* (6 µg g-1) (21), *I. punctatus* (24,2 µg g-1) ve *C. harengus* (11 µg g-1) (22) iken, vitamin C değeri belirlenenler *I. punctatus* (8,5 µg g-1), *O. mykiss* (18,5 µg g-1), *P. clarkii* (10 µg g-1) ve *C. virginica* (31 µg g-1)'dir [23]. Veriler arasındaki farklılık, hem tür, mevsim farklılığı ve canlıların yaşadığı ortamın besin kalitesinden hem de kullanılan ekstraksiyon yöntemi ve deney koşullarının farklılığından kaynaklanabilir.

Yapılan çalışmalarda farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin *A. leptodactylus* türü kerevit filetolarında oluşturduğu değişimleri karşılaştırmak için çalışmalara

rastlanılmamıştır. Bu konuda su canlıları üzerine yapılan çalışmaların çoğunluğu oksidasyonu önleyici maddelerin etkinliği ile ilgilidir [10,11,13,14]. Çalışmada kullanılan kerevitlerin avlandığı gölde yaşayan *O. mykiss*, *C. carpio* ve *C. trutta* türlerinin et kalitesi (vitamin E) üzerine farklı muhafaza sıcaklığının (-12°C, -18°C) etkilerinin araştırıldığı çalışmada; vitamin E'nin sürekli olarak azaldığı ve en fazla kaybın 0-2. haftalar arasında, en az kaybın ise 12-17. haftalar arasında olduğu gözlenmiştir [15]. Bizim çalışmamızda da kerevit filetolarındaki vitamin E ve C miktarının ilerleyen zamana bağlı olarak azaldığı, ancak azalmanın istatistiksel açıdan haftalara paralel olarak yayılım gösterdiği tespit edildi.

Bu çalışmada depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak vitamin E ve C miktarlarında azalma, lipid peroksidasyonun son ürünü olan MDA düzeyinde ise artma tespit edilmiştir. Bizim çalışmamıza paralel olarak Munasinghe ve ark. [24] tarafından yapılan çalışmada da *S. Quinqueradiata*'ların kas dokularındaki protein miktarının başlangıca göre 10. gün sonunda azaldığı, lipid peroksidasyon miktarının istatistiksel açıdan önemli derecede arttığı belirlenmiştir. Vitamin E, hücre zarının hidrofobik iç kısmına gömülü olan fitil zinciri ile reaktif ve polar OH-grubunu taşıyan kromanol halkasının membran yüzeyinde veya yakınında bulunmaktadır [8,25]. Bu nedenle lipoperoksil radikal temizleme etkinliklerine sahip güçlü bir antioksidandır. Zayıf oksidan lipid hidroperoksit (ROOH*) ve radikal vitamin E, LPO tarafından üretilen

peroksit kökleri (ROO*), lipofilik özellik nedeniyle membranda vitamin E ile reaksiyon başlattığında üretilebilir. Radikal vitamin E, ROO* ile tepkimeye girdiğinde aktif olmayan ürünler üretir. Bu arada, vitamin E, çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) ile ROO* ya bir hidrojen atomu bağışında bulunur. Lipit peroksil radikaller PUFA'ya göre α -TOH ile yaklaşık 105 kat daha hızlı tepki verirler [7-9]. Buettner [26] α -TOH'un bir molekülünün yaklaşık 1000 molekül PUFA'yı oksidasyona karşı koruyabileceğini tespit etmiştir. Bu bulgu in vivo çalışmalarda da doğrulanmıştır [27,28]. Birçok çalışmada, yüksek doymamış LPO düzeylerinde vitamin E gereksinimi arttığı tespit edilmiştir [8,25,28].

Vitamin C veya L-askorbik asit çoğu fizyolojik koşullar altında deprotonize halindedir. Hücre dışı sıvılardaki en güçlü suda çözünür antioksidan olduğu düşünülmektedir. C vitamininin O₂, hipoklorit, HO*, perokzil kökü ve H₂O₂'yi verimli bir şekilde temizlediği belirlenmiştir. Özellikle bu vitamin, peroksil radikalleri LPO'yu başlatmadan önce sulu fazda tutarak biyomembranları peroksitatif hasara karşı koruyabilir [29,30]. Aynı zamanda C vitamini, tokoferol, zincir kırıcı antioksidan aktivitesini artırarak membranları peroksidasyondan korumak için de hareket edebilir. İn vitro çalışmalarda, askorbik asit tokoferoksil radikalini azaltıp tokoferolün radikal temizleyici etkinliğini geri kazandırdığı da bulunmuştur. Zarları oluşturan tokoferoksil radikal, askorbik asit ile tepkimeye girerek tokoferol ve askorbil radikali ürettiğini düşünülmektedir. Böylece vitamin C tokoferolü yenileyerek membran içinde radikal temizleme potansiyelini korumakta ve oksidatif sorunun sulu faza aktarılmasını sağlamaktadır [27,30,31]. Peroksidasyon ürünlerinin et kalitesi üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda da özellikle enzimatik olmayan antioksidan maddelerin gerekliliği ve önemi de vurgulanmıştır [10-14]. Bu nedenlerden dolayı, çalışmamızda haftalara bağlı olarak MDA miktarındaki artma, vitamin E ve C miktarlarındaki azalmalar lipidlerin denatüre olması sonucunda artan radikal üretimini engellemek için antioksidan olarak vitamin E ve C'nin tek başlarına veya elektron alışı verişini yaparak kullanılması ihtimali ile bağdaştırılabilir.

Yapılan çalışma sonunda; vakum paketleme ile korunan kerevit filetolarının farklı muhafaza sıcaklıklarında süreye bağlı olarak vitamin E ve C değerinin düştüğü, MDA değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu nedenle; bu tür paketleme ile kerevit filetosu tüketen insanların tüketim sürelerini bu çalışmanın sonuçlarına göre düzenlemelerinin faydalı olacağı kanaatindeyiz. Ayrıca, vakum paketleme esasında kerevit filetolarının daha uzun süre besin değerini koruması, peroksidasyondan etkilenme oranının azaltılması için doğal antioksidan maddelerle desteklenerek korunması yönünde çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Kumlu, M., Karides, istakoz ve midye yetiştiriciliği. Çukurova Üniv. Su Ürün. Fak. Yayınları No:6, 2001.
- [2] Mazlum, Y. ve Yılmaz, E., Kerevitlerin biyolojisi ve yetiştiriciliği. Mustafa Kemal Üniv. Yayınları No:34, 2002.
- [3] Diler, Ö., Tatlısu istakozu üretimi. Nobel Yayınevi, No: 530, 2013.
- [4] Barım, O. ve Karatepe, M., The effects of pollution on the vitamins A, E, C, beta-carotene contents and oxidative stress of the freshwater crayfish, *Astacus leptodactylus*. *Ecotox. Env. Saf.*, 73, 138-142. 2010.
- [5] Tappel, A.L., Vitamin E. In: *The Vitamins*, (Combs, G.F., eds), Academic Press, , 189-223, 1998.
- [6] Aksoy M., Beslenme biyokimyası. Hatiboğlu Yayınları No:126, 2000.

- [7] Winston, G.W., Giulio, R.T.D., Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms, *Aqua. Toxc. A*, 19, 137-161, 1991.
- [8] Hamre K., Metabolism, interactions, requirements and functions of vitamin E in fish. *Aqua. Nutr.*, 17, 98-115, 2011.
- [9] Ayala, A., Munoz, M.F., Argüelles, S., Lipid Peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-Hydroxy-0-Nonenal. Hindawi Publishing Corporation *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, Article ID 360438, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/360438>, 2014.
- [10] Gatlinn III, D.M., Bai, S.C., Erickson, M.N., Effects of dietary vitamin E and synthetic antioxidants on composition and storage quality of channel catfish, *Ictalurus punctatus*. *Aquaculture*, 106, 323-332, 1992.
- [11] Pirini, M., Gatta, P.P., Test, S., Trigari, G., Monetti, P.G., Effect of refrigerated storage on muscle lipid quality of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fed on diets containing different levels of vitamin E. *Food Chem.*, 68:289-293, 2000.
- [12] Taşkaya, L., Çaklı, Ş., Çelik, U., A study on the quality changes of cultured gilthead seabream (*Sparus aurata* L., 1758) and eabass (*Dicentrarchus labrax* L., 1758) under the market conditions. *E.U. J. of Fish. and Aqua. Sci.*, 20: 313-320, 2003.
- [13] Dwyer, S.P.O., Beirne, D.O., Eidhin, D.N., Kennedy, B.T.O., Effects of sodium caseinate concentration and storage conditions on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *Food Chem.*, 138:1145-1152, 2013.
- [14] Timm-Heinrich, M., Eymard, S., Baron, C.P., Nielsen, H.H., Jacobsen, C., Oxidative changes during ice storage of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed different ratios of marine and vegetable feed ingredients. *Food Chem.*, 136: 1220-1230, 2013.
- [15] Arslan, A., Nazıroğlu, M., Gönülalan, Z., Sarıgöl, C., Aksakal, M., Effects of various storage temperature and storage time on vitamin E levels of fish muscle. *Tr. J. of Vet. and Animal Sci.*, 21:211-214, 1997.
- [16] Yanar, M., Çelik, M., Yanar, Y., Kumlu, M., Carotenoid pigments stabilization in the filet of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during frozen storage. *Tr. J. of Biology*, 22:61-65, 1998.
- [17] Miller, K.W., Lorr, N.A., Yang, C.S., Simultaneous determination of plasma retinol α -tocopherol, lycopene, α -carotene, and β -carotene by high performance liquid chromatography. *Anal. Biochem.*, 138: 340-345, 1984.
- [18] Cerhata D, Bauerova A, Ginter E. Determination of ascorbic acid in blood serum using high performance liquid chromatography and its correlation with spectrophotometric (colorometric) determination. *Caska-Slov-Farm.*, 43: 166-168, 1994.
- [19] Karatepe, M., Simultaneous determination of ascorbic acid and free malondialdehyde in human serum by HPLC/UV. *LC-GC North America*, 22(4); 362-365, 2004.
- [20] Harlioğlu, M.M., Köprücü, K., An investigations on the vitamin A₂, C, E and β -carotene of freshwater crayfish, *Astacus leptodactylus* Eschscholtz, Fırat Üniv., Fen ve Müh. Bil. Dergisi, 12 (2), 277-281, 2000.
- [21] National Research Council., Nutrient requirement of coldwater fishes. National Academy Press, third printing, Washington D.C., No:16, 1990.
- [22] Granroth, B., Mustranta, A., Bostrom, H., Vitamin E in baltic herring and sprat and the effect of storage

- after freezing on vitamin E in baltic herring. *Fisnk-Palstidkrift*, 11:473-474, 1977.
- [23] Nettleton, A.J., Exler, J., Nutrients in wild and farmed and shellfish. *J. of Food Sci.*, 57(2), 257-260, 1992.
- [24] Munasinghe, D.M.S., Ohkubo, T., Sakai, T., The lipid peroxidation induced changes of protein in refrigerated yellowtail minced meat. *Fish. Sci.*, 71:462-464, 2005.
- [25] Yıldırımkaaya, M., *Özet biyokimya*, Nobel Yayınları ISBN: 975-567-024-6, 2003.
- [26] Buettner, G.R., The peeking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, alpha-tocopherol, and ascorbate, *Arch. Biochem. Biophys.*, 300, 535-543, 1993.
- [27] Sies, H., Stahl, W., Vitamins E and C, β -carotene, and other carotenoids as antioxidants 1-3, *Am. J. Clin. Nutr.*, 62, 1315-1321, 1995.
- [28] Ahsan, H., Ahad, A., Iqbal, J. and Siddiqui, W.A., Pharmacological potential of tocotrienols: a review, *Nutrition & Metabolism*, 11, 1-52. 2014.
- [29] Szent-Györgyi, A., Vitamin C. In: *The Vitamins*, (Combs, G.F., eds), Academic Press, 245-310, 1998.
- [30] Benzie, F.F., Evolution of antioxidant defence mechanisms, *Eur. J. Nutr.*, 39, 53-61, 2000.
- [31] Pisoschi, A.M., Po, A., The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: a review, *Europ. J. of Med. Chem.*, 97, 55-74, 2015.
- [32] Seifried, H.E., Anderson, D.E., Fisher, E.I. Milner, J.A.A., Review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species, *J. of Nutr. Biochem.*, 18, 567-579, 2007.



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Sıvı fazda Timin molekülünün yapısının belirlenmesi ve radikallerinin ESR parametrelerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanması

Levent ATEŞ^{*1,2}, Ayhan ÖZMEN^{1,2}, Ömer DERELİ³

Özet

Bu çalışmada DNA biyosentez sürecine katılan, ayrıca genetik bilginin transferi ve korunmasında önemli rol oynayan Timin molekülünün kararlı yapısını elde etmek için Spartan14 programı aracılığıyla konformasyon analizi yapılmıştır. Konformasyon analizi sonucunda iki konformasyon elde edilmiştir. Bu konformasyonların geometri optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. En kararlı yapı kullanılarak olası radikaller modellenmiş, Radikallerin Elektron Paramanyetik Rezonans parametreleri hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak radikal yapısı ilk defa bu çalışmada verilmiştir. Bu hesaplamaların hepsi Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT) kullanılarak Gaussian03 programında yapılmıştır. Literatürde sıvı fazda hidrojen peroksitle karıştırılarak yapılan Elektron Paramanyetik Rezonans çalışması mevcuttur ve karşılaştırmalarda bu çalışmadan faydalanılmıştır. Molekülün ışınlanması ile oluşabilecek radikallere ait deneysel bir çalışma literatürde mevcut olmadığından, bu şekilde oluşabilecek radikallerin yapıları ve Radikallerin Elektron Paramanyetik Rezonans parametreleri ilk defa bu çalışmada verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonelleri teorisi, EPR parametreleri, Timin

Determination of structure of Thymine in liquid phase, and computation of ESR parameters of the radicals generated from Thymine using density functional theory

Abstract

In this study, conformational analysis was performed via the Spartan14 program to obtain the stable structure of the Thymine molecule involved in the DNA biosynthesis process, which also plays an important role in the transfer and conservation of genetic information. Two conformations were determined by the conformation analysis. The geometry optimization calculations of these conformations have been made. Possible radicals were modeled by using the most stable structure, the electron paramagnetic resonance parameters of the radicals were calculated and the radical structure was given for the first time in comparison with the experimental values. All of these calculations were performed in the Gaussian03 program using the Density Functional Theory (DFT). There are studies about Electron Paramagnetic Resonance made by mixing hydrogen peroxide in the liquid phase in the literature and comparisons in these studies utilized from this study. Since there is no experimental study of radicals that can be formed by molecular irradiation in the literature, the structures of such radicals and the Electron Paramagnetic Resonance parameters of radicals are given for the first time in this study.

Keywords: Density functional theory, EPR parameters, Thymine

1. Giriş

DNA, tüm organizmalar ve bazı virüslerin canlılık işlevleri ile biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik talimatları taşıyan bir nükleik asittir. DNA'nın başlıca rolü, bilginin uzun süreli saklanmasıdır. Protein ve RNA gibi hücrenin diğer bileşenlerinin inşası için gerekli olan bilgileri

içerir. DNA'da bulunan dört temel nükleotitten biri makalede çalıştığımız timindir molekülüdür ($C_5H_6N_2O_2$). Timin, adenin ile bir baz çifti oluşturabilir. Adenin ile aralarında 2 adet zayıf Hidrojen bağı bulunur. Çift sarmal iki DNA ipliğine bağlı bazlar arasındaki hidrojen bağları DNA'yı stabilize eder. Timin ilk kez 1893 yılında Albrecht Kossel ve Albert Neumann tarafından izole edilmiştir [1]. DNA'nın ortak mutasyonlarından biri, iki bitişik timin veya sitozini içerir; bu da mor ötesi ışığın varlığında timin dimerleri oluşturarak DNA molekülünde normal işlevi engelleyen "kıvrımlara" neden olabilir [2]. Timin bu nedenle

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya, Türkiye

² Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya, Türkiye

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, Konya, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: leventates@selcuk.edu.tr

önemli bir moleküldür ve literatürde timin hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. İlk olarak Gerdil, timinin kristal yapısını çalışmış ve kristal yapı parametrelerini ortaya koymuştur [3]. Ancak literatürde konformasyon uzayının oluşturulduğu bir çalışma bulunamamıştır. Kanser, diyabet, akciğer ve karaciğer bozuklukları, göz hastalıkları, yaşlanma, bağ ve doku hastalıkları gibi ciddi hastalıklara neden olan serbest radikallerin incelemesi, timin gibi DNA'nın temel taşı olan bir molekül için önemlidir. Dohrmann ve Livingston timine %1 hidrojen peroksit ve su katkısı yaparak oluşturdukları radikallerin Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) Parametrelerini deneysel olarak ölçmüşler ve muhtemel radikal yapısını tahmin etmeye çalışmışlardır [4]. Bunun dışında radikal elde etmenin bir başka yolu olan ışınlama ile oluşabilecek radikallere ilişkin herhangi bir deneysel çalışmaya literatürde rastlanamamıştır.

Bu çalışmanın amacı, moleküler modelleme tekniklerini kullanarak timin molekülünün konformasyon uzayını belirlemek, en kararlı yapıyı kullanarak oluşturulan model radikallerin EPR parametrelerini hesaplayıp deneysel değerlerle karşılaştırarak radikal yapısını ortaya koymak ve molekülün ışınlanması ile oluşabilecek olası radikallerin EPR parametrelerinin belirlenmesi ile daha sonra çalışacak deneycilere ışık tutmaktır. Yapılan literatür incelemeleri çerçevesinde çalışmanın yöntemi belirlenmiştir [5-12].

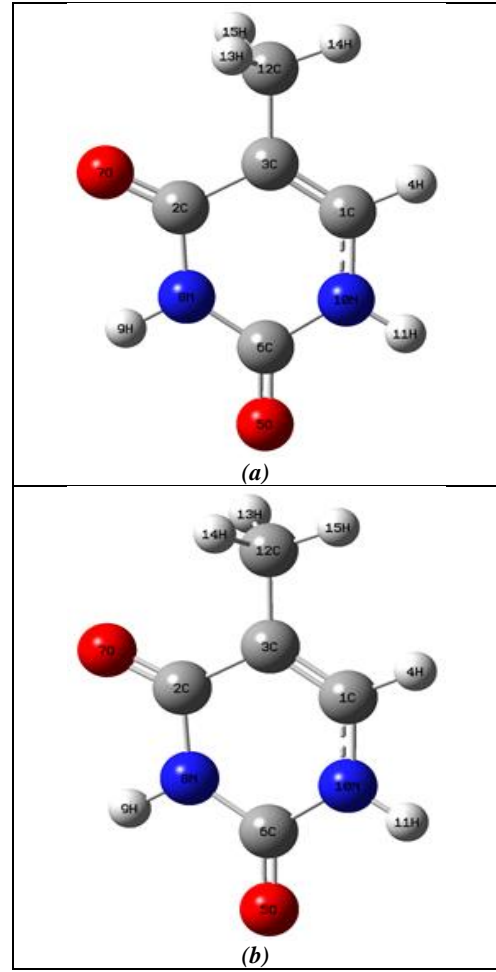
2. Materyal ve Metod

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak molekülün kararlı yapısı tayin edilmiştir. Konformasyon analizi ve geometri optimizasyonu yapılmıştır. Konformasyon analizi için Spartan14 programı kullanılmıştır [13]. Geometri optimizasyonu için ise Gaussian 03 programı kullanılmıştır [14]. Bu analizlerin hesaplaması için yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin Becke-3-Lee Yang Parr (B3LYP) metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılmıştır [15-17]. Enerji ve frekans hesaplamaları yapıldıktan sonra en kararlı konformasyon tespit edilmiştir. Bu konformasyon değerleri alınarak iki tipte radikaller modellenmiştir. Birinci tip radikaller, numuneye hidrojen peroksit çözeltisi eklenerek, timin molekülüne bir hidrojenin tutunması sağlanarak oluşan radikaller modellenmiştir. İkinci olarak ise Timin molekülüne radyasyon uygulanması sonucu oluşabilecek radikaller modellenmiştir. Her iki durum için de modellenen radikallerin yapısı yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin B3LYP metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Modellenen radikallerin en kararlı yapıları dikkate alınarak EPR hesaplamalarına geçilmiştir. Bu kararlı radikallerin analizleri sonucunda çıkan sonuçlar EPR parametreleri olan izotropik yarılma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı sabitinin (A) değerleri elde edilmesinde kullanılmıştır. Radikallerin izotropik yarılma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı (A) değerleri hesaplanırken NMR/GIAO hesaplaması yapılmıştır. Bu analizlerin elde edilmesi için Gaussian03 programında B3LYP metodu ve TZVP [18] temel setleri kullanılmıştır.

3. Sonuçlar

Moleküler yapının deneysel olarak belirlenmesi için kullanılan metotlardan biri x ışını kırınımıdır. Timin molekülünün x ışını kırınımı ile elde edilmiş yapı çalışması bulunmaktadır. Ancak konformasyon uzayı belirlenmemiştir. Ayrıca yapıdaki hidrojenlerin bağlı oldukları konumlar, bağ açıları ve uzunlukları deneysel x ışını kırınımı çalışmasında bulunmamaktadır. Bu bilgiler ışığında Spartan14 programına molekülün deneysel değerleri başlangıç verisi olarak girilmiştir. Bu giriş dosyasındaki yapıda bulunan tekli bağlara 10'ar derece

döndürülmüştür. Hesaplama sonucunda iki konformasyon elde edilmiştir. Bu konformasyonların enerjileri Gaussian 03 programında hesaplanmıştır.



Şekil 1. Timin molekülünün konformasyonları (a) konformasyon 1 ve (b) konformasyon 2

Bu hesaplama yapılırken Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Elde edilen konformasyonların yapıları ve atomlara verilen kodlar Şekil 1'de görülmektedir. Şekil 1'den anlaşıldığına göre metil halkasının tekli bağının dönmesi ile timin molekülünün konformasyonları ortaya çıkmış ve konformasyon uzayımız oluşmuştur. Bu konformasyonlara ait enerjiler Tablo 1'de verilmiştir. Metil halkasının dönmesi ile enerjilerinde küçük de olsa farklılık olduğu ΔE değerlerine bakıldığında görülmektedir. Konf 1 daha kararlı yapıdır çünkü enerjisi biraz daha düşüktür.

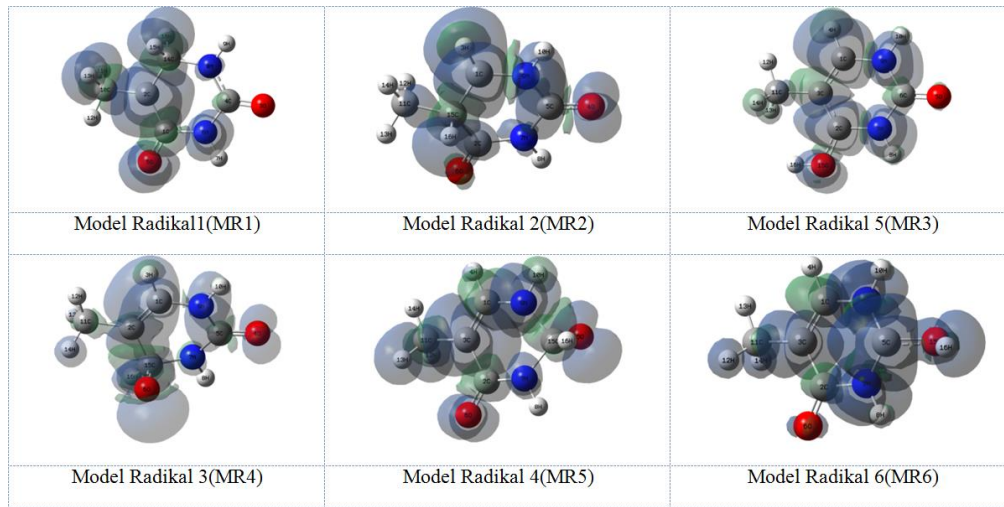
Tablo 1. Timin molekülünün konformasyonlarının gaz fazında enerji ve dipol momentleri

Konformasyon	Enerjiler (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Konf1	2843.3710	0,0027	4,5312
Konf2	2845.0653	0,0000	4,5339

Kararlı konformasyonun teorik olarak hesaplanmış sonuçları ve deneysel olarak x ışını kırınımı çalışmasından alınan sonuçların kıyaslanması Tablo 2'de verilmiştir. Deneysel geometri parametreleri ile teorik yapı parametrelerinin çok yakın olduğu Tablo 2 den görülebilir.

Tablo 3. Model Radikal 2'nin sıvı fazda hesaplanmış geometri parametreleri

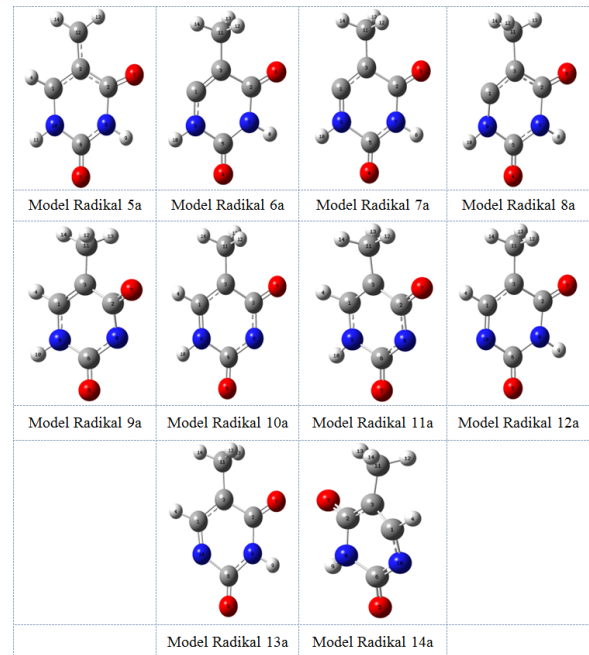
Bağ uzunlukları Å°		Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)		Dihedral açıları (°)		Dihedral açıları (°)	
C1-H3	1,080	H3-C1-N9	116,2	H12-C11-H14	108,4	H3-C1-C15-C2	171,2	O4=C5-N7-C2	175,5
C1-N9	1,386	H3-C1-C15	121,5	H12-C11-C15	110,9	H3-C1-C15-C11	44,3	O4=C5-N7-H8	4,0
C1-C15	1,493	N9-C1-C15	118,8	H13-C11-H14	108,5	H3-C1-C15-H16	74,9	N9=C5-N7-C2	5,5
C2=O6	1,218	O6=C2-N7	120,6	H13-C11-C15	110,6	N9-C1-C15-C2	30,6	N9=C5-N7-H8	175,0
C2-N7	1,382	O6=C2-C15	123,5	H14-C11-C15	109,7	N9-C1-C15-C11	157,5	O4=C5=N9-C1	176,3
C2-C15	1,527	N7-C2-C15	115,8	C1-C15-C2	111,6	N9-C1-C15-H16	83,3	O4=C5=N9-H10	3,6
O4=C5	1,226	O4=C5-N7	121,5	C1-C15-C11	112,5	O6=C2-N7-C5	176,9	N7-C5=N9-C1	2,6
C5-N7	1,399	O4=C5=N9	124,2	C1-C15-H16	109,3	O6=C2-N7-H8	3,6	N7-C5=N9-H10	175,3
C5=N9	1,364	N7-C5=N9	114,3	C2-C15-C11	112,0	C15-C2-N7-C5	5,8	H12-C11-C15-C1	62,4
N7-H8	1,013	C2-N7-C5	128,0	C2-C15-H16	103,5	C15-C2-N7-H8	173,6	H12-C11-C15-C2	64,2
N9-H10	1,011	C2-N7-H8	116,8	C11-C15-H16	107,4	O6=C2-C15-C1	160,2	H12-C11-C15-H16	177,3
C11-H12	1,092	C5-N7-H8	115,2	Dihedral açıları (°)		O6=C2-C15-C11	33,0	H13-C11-C15-C1	176,8
C11-H13	1,090	C1-N9=C5	124,7	H3-C1-N9=C5	178,8	O6=C2-C15-H16	82,4	H13-C11-C15-C2	56,5
C11-H14	1,092	C1-N9-H10	119,8	H3-C1-N9-H10	6,4	N7-C2-C15-C1	22,7	H13-C11-C15-H16	56,5
C11-C15	1,535	C5=N9-H10	115,2	C15-C1-N9=C5	21,8	N7-C2-C15-C11	149,9	H14,C11,C15,C1	57,3
C15-H16	1,108	H12-C11-H13	108,8	C15-C1-N9-H10	165,7	N7-C2-C15-H16	94,7	H14,C11,C15,C2	176,1

**Şekil 3.** Timin molekülünün sıvı fazındaki model radikallerin spin yoğunluğu haritaları

Aşırı ince yapı yarımlanmasının büyüklüğü, eşlenmemiş elektronun spin dağılımının manyetik çekirdeğe yakınlığına bağlıdır. Spin yoğunluğu haritaları incelendiğinde, eşlenmemiş elektrona ait spin yoğunluğunun hangi manyetik çekirdekle etkileştiğine bakılarak aşırı ince yapı yarımlanması hangi manyetik çekirdeğin neden olduğu saptanabilir [19]. Timin radikallerinin spin yoğunluğu haritaları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere MR2'de aşırı ince yapı yarımlanması veren halkadaki H ve N atomları üzerinde eşlenmemiş elektron spin yoğunluğu artmıştır.

Son olarak molekülün ışınlanması durumunda oluşabilecek 14 radikal modellenmiştir. Bu radikalleri modellerken yine kararlı yapı olan Konf 1 kullanılmıştır. Bu şekilde oluşabilecek radikallerden Model Radikal 1a (MR1a) molekülden hiçbir şey koparılmadan molekülün bir elektron kaybettiği düşünülerek oluşturulan katyonik bir radikaldir. MR2a ise bu yapının anyonik formudur. MR3a molekülden 15H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR4a, MR3a'nın artı yüklü durumudur. MR5a, MR3a'nın negatif yüklü durumudur. MR6a, molekülden 4H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR7a, MR6a'nın artı yüklü durumudur. MR8a, MR6a'nın negatif yüklü durumudur. MR9a, molekülden 9H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR10a, MR9a'nın artı yüklü durumudur. MR11a, MR9a'nın negatif yüklü durumudur. MR12a, molekülden H11 atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR13a, MR12a'nın artı yüklü durumudur. MR14a, MR12a'nın negatif yüklü durumudur. Şekil 4'te son olarak

modellediğimiz radikallerin moleküler yapıları sunulmaktadır.

**Şekil 4.** Molekülünün ışınlanması ile oluşabilecek Model Radikaller

Tablo 4. Radikallerin Teorik ve Deneysel g ve A parametreleri

ATOMLAR	Rad1	Rad2	Rad3	Rad4	Rad5	Rad6	Deneysel
4 H	37,719	17,006	4,234	2,127	14,711	1,069	18,3
8 N	0,640	0,214	0,728	0,004	0,799	3,359	1,35
9 H	1,976	0,208	0,432	0,964	3,320	1,633	
10 N	0,150	1,130	1,156	5,141	0,381	2,242	1,35
11 H	0,648	1,828	2,527	9,635	3,011	1,099	
13 H	32,539	0,688	0,619	28,256	0,766	5,973	
14 H	0,943	0,093	1,154	23,465	4,406	0,143	
15 H	26,684	0,612	5,184	0,488	4,406	5,729	
16 H	35,427	44,851	7,885	0,083	1,687	8,989	34
G_{iso}	2,003618	2,003034	2,007879	2,006234	2,003053	2,002648	2,0028

Tablo 5. Radyasyon ışınlatma sonucunda oluşması muhtemel radikallerin Teorik g ve A parametreleri

	Rad1	Rad2	Rad3	Rad4	Rad5	Rad6	Rad7	Rad8	Rad9	Rad10	Rad11	Rad12	Rad13	Rad14
H1	-1,867	-0,216	-10,913	-1,040	-3,503	----	----	----	0,383	-0,608	4,285	1,833	23,740	-4,360
O17	-2,538	-0,022	-1,828	-1,164	-0,588	-0,754	-1,366	-0,448	-5,363	-4,466	-1,126	-4,111	-1,035	-2,812
O17	-2,566	-3,989	0,577	-2,084	-3,114	-1,400	-2,038	-2,763	-0,117	-5,269	-2,358	-2,982	-1,778	-2,856
N14	-0,894	0,588	-0,332	-0,090	-0,247	1,920	1,549	0,272	15,386	3,499	0,384	-0,954	3,954	0,428
H1	-0,086	-2,036	0,206	0,811	-0,825	0,691	0,914	-0,731	----	----	----	-0,227	6,082	-0,347
N14	4,901	-0,533	-0,092	2,925	-0,144	2,772	1,959	2,813	-0,800	1,989	2,283	5,010	19,035	1,694
H1	-7,836	0,199	-2,234	-3,488	-0,874	14,516	6,922	2,405	0,887	-3,785	-3,145	----	----	----
H1	38,076	-0,353	-14,870	6,865	-7,779	-2,139	12,985	2,294	0,952	17,447	0,116	27,577	19,601	13,138
H1	38,075	2,637	-13,887	6,866	-7,576	-2,141	25,665	0,084	3,486	17,444	16,850	27,574	19,557	0,674
H1	-0,126	3,058	----	----	----	-0,814	1,259	0,771	3,531	-0,026	14,858	0,297	0,582	11,934
G_{iso}	2,00432	2,00325	2,00286	2,00747	2,00571	2,00221	2,00488	2,00424	2,00515	2,03170	2,00794	2,00510	2,00766	2,00910

4. Tartışma

Dohrmann ve Livingston'un deneysel olarak hesapladıkları g ve A parametreleri ile teorik olarak hesaplanan g ve A parametreleri Tablo 4'te verilmiştir. Neese, teorik ve deneysel g değerleri arasında ± 1000 ppm fark olduğu zaman bu sonuçların kabul edilebilir olduğunu belirtmiştir [20]. Buna göre g_{iso} değerinde deneysel değerle teorik olarak hesaplanmış değer arasında 282 ppm'lik farklılık vardır. Chipman, izole bir molekülün aşırı ince yapı sabitlerinin deneysel ve hesaplanmış değerleri arasındaki farkın % 20 civarında olmasının çok makul görülebileceğini belirtmiştir [21]. Aşırı ince yapı, yarıma sabiti değerleri ve g sabiti değeri model radikal 2 deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar uyumlu bulunmuştur.

Ayrıca bu çalışmada radyasyon ışınlatması yöntemiyle elde edilmesi muhtemel radikallerin, EPR çalışması yapacak olan akademisyenlere ışık tutabilmesi için 14 radikal modellenmiştir. Bu modellenen radikaller yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin B3LYP metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Radikallerin izotropik yarıma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı (A) değerleri hesaplanırken NMR/GIAO hesaplaması yapılmıştır. Bu analizlerin elde edilmesi için Gaussian03 programında B3LYP metodu ve TZVP temel setleri kullanılmıştır. Bu radikallerin hesaplanmış EPR parametreleri Tablo 5'te verilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Kossel A., ve Neumann A., ber das thymine, ein spaltungsprodukt der nukleinsure, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2753–2756, 1893.
- [2] Al Mahroos M., ve Ark., Effect of sunscreen application on UV-induced thymine dimers, Arch Dermatol, 138, 1480-5, 2002.
- [3] Gerdil R., The crystal structure of thymine monohydrate, Acta Cryst., 14, 333-344, 1961.
- [4] Dohrmann J.K., Livingston R., Paramagnetic resonance study of liquids during photolysis. XIII. Uracil and derivatives, J. of the American Chemical Society, 5363- 5370, 1971.
- [5] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Molecular structure and vibrational spectra of 7-Methoxy-4-methylcoumarin by density functional method, Journal of Molecular Structure, 1052, 214–220, 2013.
- [6] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Study on molecular structure and vibrational spectra of 5, 7-dimethoxycoumarin using DFT: A combined experimental and quantum chemical approach, Optics and Spectroscopy, 117(2), 240–249, 2014.
- [7] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Erdoğan Y., Güllüoğlu M.T., Molecular structure and vibrational spectra of 7-Ethoxycoumarin by density functional method, Journal of Molecular Structure, 1049, 220–226, 2013.

- [8] Ateş L., Dereli Ö., Türkkan E., Sayın Ü., Sevgi F., Tapramaz R., Birey M., EPR study of gamma-irradiated diaminoglyoxime single crystals, *Journal of Molecular Structure*, 1005, 8-11, 2011.
- [9] Dereli Ö., Bahçeli S., Abbas A., Naseer M. M., Quantum chemical investigations of a co-crystal of 1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzene and 2,4,6-trimethoxy-1,3,5-triazine, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 146(9), 1473-1484, 2015.
- [10] Erdoğan Y., Dereli Ö., Sajan D., Joseph L., Unsalan O., Gulluoglu M. T., Vibrational (FT-IR and FT-Raman) spectral investigations of 7-aminoflavone with density functional theoretical simulations, *Molecular Simulation*, 38(4), 315-325, 2012.
- [11] Ateş L., Erdoğan Y., Sarıkaya E. K., Özturan F. P., ve Dereli Ö., Moleküler mekanik ve yoğunluk fonksiyonelleri teorisi metodlarıyla siyanoasetik asit molekülünün molekül ve radikal yapılarının belirlenmesi, *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(3), 253-263, 2016.
- [12] Ateş L., Sarıkaya E. K., Özmen A., ve Dereli Ö., Propiyonitril molekülünün ve muhtemel radikallerinin yapısının hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 47-50, 2016.
- [13] Spartan 14, Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612, USA, 2014.
- [14] Frisch M. J., ve Ark., Gaussian 03, revision C. 02; Gaussian, Inc. Wallingford, CT ,26, 2003.
- [15] Axel D. B., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of chemical physics*, 98(7), 5648-5652, 1993.
- [16] Axel D. B., Density-fnnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*, 38(6), 3098, 1988.
- [17] Chengteh L., Yang W., Parr R. G., Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B*, 37(2), 785, 1998.
- [18] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E., Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation, *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2), 560-571, 1992.
- [19] Sharma, B.K., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Goel Publishing house, Meerut, 2005.
- [20] Neese, F., Prediction of electron paramagnetic resonance g-values by Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory, *J. Chem. Phys*, 115, 11080-11096, 2001.
- [21] Chipman D.M., *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Press, Netherlands, 109-138, 1995.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



2015 yılında Mersin bölgesinden elde edilen zeytinyağlarında yağ asidi profilinin tespit edilmesi

Aydın Şükrü BENGÜ^{*1}, Aykut ÇAĞIRTEKİN², Derya ÖZDEMİR³, İsa ÇİÇEK³

Özet

Bu çalışmada 2015 yılında Mersin ilinin 16 farklı üretim noktasında temin edilen zeytin yağlarının yağ asidi profiline bakılarak tağış yapılıp yapılmadığının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla en güvenilir kromatografik metotlardan olan Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) tercih edilmiştir. Zeytin bir çok efsaneye konu olan hatta dini kitaplarda geçen bir meyvedir. Anadolu daki varlığı on binlerce yıldır bilinmektedir. Zeytinyağı da işte bu efsanevi meyvenin yağıdır. Zeytinyağı tüketiminin hızla arttığı düşünülürse tüketicilerin güvenilir ürünlere ulaşmasının önemi ve tağışlı ürünlerin tespiti daha da önem kazanmaktadır. Mersin ilinin 16 farklı noktasından temin edilen zeytinyağları ağı kapaklı cam kavanozlara alınarak analiz yapılan kadar ışık görmeyen muhafaza edilmiştir. Örneklerin GC-MS tekniğine uygun hale getirilebilmesi için öncelikle metilasyon işleminden geçirilerek uçucu hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra gaz kromatografisi cihazında FID ve MS dedektörlerde eş zamanlı olarak okunmuştur. Yapılan analizler sonucunda Mersin’den temin edilen zeytinyağlarının hiçbirinde tağış tespit edilmemiştir. Bu da önce Mersin sonra Ülkemiz zeytinyağı üreticileri ve tüketicileri olan bizler açısından olumlu hatta sevindirici bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, Mersin, tağış, yağ asidi, GC-MS

Investigation of fatty acid profiles in olive oils obtained from Mersin province in 2015

Abstract

In this study, it was aimed to determine whether the olive oils, which were obtained from 16 different production points in Mersin Province in 2015, were subjected to adulteration by investigating their fatty acid profiles. For this purpose, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), which is one of the most reliable chromatographic methods, was employed. Olive is a fruit which is the subject of many legends and it is even mentioned in religious books. Its existence in Anatolia is known for thousands of years. Olive oil is the oil of this legendary fruit. With the acknowledgment of rapidly increasing olive oil consumption, the significance of obtaining reliable products for the consumers and the determination of products with adulteration gains more importance. Olive oils, which were obtained from 16 different production points in Mersin Province, were placed in glass jars with caps and they were stored with no exposure to sunlight until the analysis. In order to prepare the samples to run GC-MS experiments, the samples firstly subjected to methylation to become volatile. The result was then simultaneously read on FID and MS detectors in the gas chromatography device. As a result of the conducted analyses, in all of the olive oils, which were obtained from Mersin Province, adulteration was not detected. This result was interpreted as a positive, even a happy result for the olive oil producers of Mersin Province and our country, and also us, the consumers.

Keywords: Olive oil, Mersin, adulteration, fatty acid, GC-MS

1. Giriş

Tipik bir Akdeniz bitkisi olan zeytin Anadolu da ilk kez M.Ö. 4000 yıllarında yetiştirilmeye başlanmıştır (Oktar ve

ark., 1983; Bozdoğan Konuşkan, 2008). Anayurdu, yukarı Mezopotamya ve bugün Güneydoğu Anadolu Bölgesini de içine alır. Dünyaya iki yolla dağılmıştır; birincisi Anadolu boyunca Ege adaları, Yunanistan, İtalya ve İspanya’yadır. İkinci yol ise Kuzey Afrika da Mısır üzerinden Tunus ve Fas’tır. Samiler tarafından kültüre alınmış ve ıslah edilmiştir. Zeytin Anadolu’nun en eski bitkilerinden *Olea europaea L*’nin meyvesidir, *Oleaceae* familyasının *Olea* cinsinin *Olea europaea* türünün *Olea europaea sativa* alt türüne aittir [1].

¹ Bingöl Üniversitesi, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

² Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 12000 Bingöl, Türkiye

³ Bingöl Üniversitesi, Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi 12000 Bingöl, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: abengu@bingol.edu.tr

Zeytinyağı, yalnızca zeytin ağacı meyvelerinden elde edilir, kimyasal bir işleme tabi tutulmadan doğal haliyle yenilebilen, normal şartlar altında sıvı olan bir yağdır [2].

Natürel zeytinyağları; zeytin doğal özelliklerinde değişikliğe sebep olmayacak sıcak bir ortamda, yıkama, sızdırma, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi fiziksel ve mekanik işlemler uygulanarak elde edilen, fiziksel, kimyasal, koku ve tat özellikleriyle bilinen yağlar olarak tanımlanır [3].

Natürel sızma zeytinyağı: doğrudan tüketime de uygundur. Tadı ve kokusunda kusur yoktur, SAD (Serbest asitlik derecesi, oleik asit cinsinden) en çok 0,01 olan doğal zeytinyağıdır. Doğal sızma zeytinyağı her tür yemekle kullanılmakla beraber salatalar içinde kullanılabilir. Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %0,8 oranından fazla olmayan yağlardır.

Natürel birinci zeytinyağı: tadı ve kokusunda çok hafif kusur bulunan, SAD en çok %2 olan doğal zeytinyağıdır.

Natürel ikinci zeytinyağı: tadı ve kokusunda ihmal edilebilen kusurlar mevcuttur, SAD en çok %3,3 olan doğal zeytinyağıdır.

Rafine zeytinyağı; zeytinyağında değişikliğe yol açmayan yöntemlerle rafine edilme sonucu elde edilen, sarımtırak bir rengi olan kendine has tadı ve kokusu bir yağdır. SAD asit en çok %0,3 'tür. Bu yağ piyasada, kızartmalık yağ olarak da adlandırılmaktadır.

Riviera zeytinyağı; doğal olarak tüketilebilecek natürel zeytinyağlarının karışımından oluşan, yeşilden sarıya değişen renkte, kendine has tadı ve kokusu bulunan yağdır. SAD en fazla %1,5 'tur. Zeytinyağının canlı ve kuvvetli kokusundan dolayı bu tip zeytinyağı da tercih edebilirler [4,5].

Zeytinyağının temel yağ asitlerini, oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitler oluşturmaktadır. Bunların yanında daha düşük oranlarda ise, miristik, palmitoleik, heptadekanolik, heptadesenolik, linolenik, araşidik, gadoleik, behenik ve lignoserik asitler bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi'ne (TGK) göre, bu asitlerin zeytinyağlarındaki miktarları, Tablo 1'de verildiği gibi belirlenmiştir. Söz konusu yağ asitlerinden doymamış yapıda olanların büyük bir çoğunluğu, doğal halleriyle cis formdadır. Bununla birlikte düşük miktarlarda da olsa, zeytinyağında trans formu yağ asitlerine de rastlanmaktadır. TGK'ne göre, natürel zeytinyağındaki C 18:1 ve C 18:2 + C 18:3 trans yağ asitlerinin genel yağ asitleri içindeki toplamı her biri için % 0,05 sınırını geçmemesi gerekmektedir [6].

Tablo 1. Türk Gıda Kodeksi'ne göre zeytinyağının yağ asidi bileşimi [7]

Yağ Asitleri	İçerik (%)
Oleik (18:1)	55-88
Palmitik (16:0)	7,5-20
Linoleik (18:2)	3,5-21
Stearik (18:0)	0,5-5
Palmitoleik (18:1)	0,3-3,5
Linolenik (18:3)	≤0,9
Miristik (14:0)	≤0,1
Araşidik (20:0)	≤0,6
Behenik (22:0)	≤0,2
Lignoserik (24:0)	≤0,2
Heptadekanolik (17:0)	≤0,3
Heptadesenolik (17:1)	≤0,3
Aykosenolik (Gadoleik) (20:1)	≤0,4

2. Materyal ve Metot

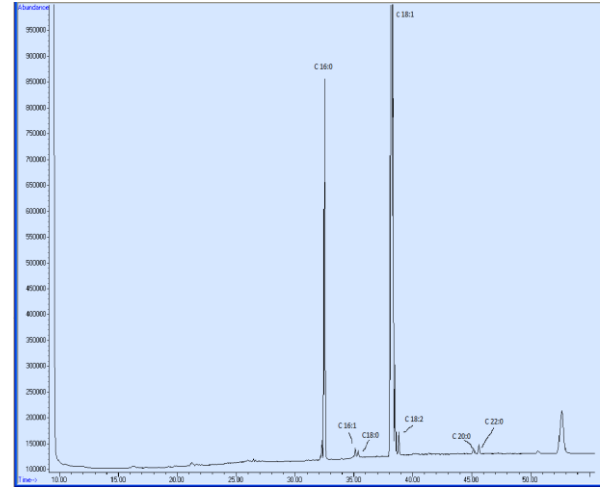
Mersin yöresinde 16 adet farklı bölgeden zeytinyağı, cam kaplarla alındı, güneş görmeyen, ağzı kapalı olarak muhafaza edildi. Mersin ilinin 16 farklı bölgesinden alınan örnekler uygun şartlarda muhafaza edildikten sonra Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinde aşağıda izah edildiği şekilde analizleri yapıldı.

Örneklerin hazırlanması: zeytinyağı örneklerinin GC-MS cihazında analiz edilebilmesi için öncesinde metilasyonla türevlendirilmeye ihtiyaç vardır. Bu işlem IUPAC metod 2.301'e göre yapıldı [8], bunun için; 100 mg örnek tartılıp 20 mL lik ağzı kapaklı tüpe alınır, 10 mL hekzan eklenerek çözülür, 100 µL 2 N metanolde hazırlanmış KOH (11,2 g KOH 100 mL metanolde çözülür) eklenir, 30 saniye vortekslenir, 2500 rpm de 10 dakika santrifüj edilir, Süpernatant kısım bir enjektörle alınır, 0,22 µ membran filtreden geçirilerek uygun bir vialle alınır.

Agilent marka 7980 model GC-MS cihazının kromatografik şartları şu şekildedir; 120 °C den başlayarak 270 °C ye kadar rampalı sıcaklık programı uygulandı. Toplam analiz süresi 56 dakikadır. Optima marka 60 m x 0,25 mm kolon kullanıldı. Enjeksiyon hacmi 1 µL, solvent delay time 15 dakika, FID dedektör 280 °C, hidrojen gazı akışı 35 mL/dakika, kuru hava gazı akışı 350 mL/ dakika, azot 20,2 mL/ dakikadır. Split oranı 10:1 dir. Tüm örnekler 2 kez çalışılarak sonuçlar teyit edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

GC-MS cihazından elde edilen yağ asidi sonuçları yüzde olarak Tablo 2'de aşağıda verilmiştir. Şekil 1'de GC-MS kromatogramı üzerinde yağ asitlerinin örnek bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 1. Örnek bir GC-MS kromatogramı üzerinde yağ asitlerinin gösterimi

Başta kalp hastalıkları olmak üzere zeytinyağı pek çok açıdan yararı kanıtlanmış gıda maddesi olarak görülmektedir. Geleneksel olarak Akdeniz mutfağında yeri yadsınamaz olan zeytinyağının toplumda hak ettiği yeri görmesi buna ilişkin bilincin sağlanması ile mümkün olabilecektir. Bundan başka bu alanda yeni çalışmalarla eksiklikler tamamlanarak sağlıklı besin kaynağımızın sorunlarının sonuçlandırılmasının yararına inanmaktayız.

Zeytinyağının sağlığını olumlu faydalarının anlaşılması ile tüketimi hızla artmaktadır. Ayrıca fiyatının da mevsimsel ve ergonomik faktörlere bağlı olarak dalgalı bir seyir izlemesine sebep olabilmektedir.

Tablo 2. Alınan numunelerdeki yağ asidi yüzdeleri

Numune adı	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit	Linolenik asit	Araşidonik asit	Behenik asit
	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0
1	0,00	17,79	0,54	3,53	78,14	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	18,58	2,00	0,00	79,42	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	16,57	0,00	0,00	83,43	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,07	18,92	0,49	0,50	71,76	3,60	0,22	0,31	0,73
5	0,00	19,81	0,00	0,00	80,19	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	18,10	0,00	0,00	81,90	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	19,49	1,90	0,00	78,61	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	19,06	3,00	0,00	77,94	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,00	18,05	0,00	4,50	77,45	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	19,37	0,00	0,00	80,63	0,00	0,00	0,00	0,00
11	0,00	15,11	1,23	3,39	69,55	10,72	0,00	0,00	0,00
12	0,00	13,97	0,46	3,51	67,17	13,98	0,00	0,23	0,68
12	0,00	20,73	0,00	0,00	79,27	0,00	0,00	0,00	0,00
13	0,40	17,70	3,03	0,00	79,27	0,00	0,25	0,00	0,88
14	0,04	19,26	0,46	1,00	78,10	0,00	0,25	0,00	0,88
15	0,00	19,38	1,13	78,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90
16	0,00	18,67	0,00	3,95	76,44	0,00	0,34	0,60	0,00
TGK'ye göre normal değerleri	< 0,1	7,5-20	0,3-3,5	0,5-5	55-88	3,5-21	< 0,9	< 0,6	< 0,2

İşte 2015 yılı zeytinyağı fiyatlarının bir önceki yıla kıyasla 2-3 kat arttığı bir dönem olmuştur. Böyle dönemlerde zeytinyağına daha ucuz yağların katılması ile taşıyıcı yapıldığı sık sık duyulmaktadır. Böyle bir durumda yağın yağ asidi profiline bakılarak taşıyıcı olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir [9].

Zeytinyağındaki yağ asitlerinin tamamı lineer karbon zincirlidir. Majör bileşeni ise 18 karbonlu yağ asitleri olan Stearik asit (% 0,5-5), Oleik asit (% 55-82), linoleik asit (% 3,5-21) ve Linolenik asit (maksimum % 1) oluşturmaktadır. Doymuş yağ asitlerinden palmitik asit (%7,5-20), stearik asit, heptadekanoik asit, behenik asit, lignoserik asit toplamı yaklaşık % 15 civarındadır. Çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik C18:2 ve linolenik C18:3) toplamı % 11 civarındadır.

4. Sonuçlar

Zeytinyağı başta kalp hastalıkları olmak üzere çok farklı açılardan yararı bilinen bir gıda maddesi olarak kullanılmaktadır. Akdeniz mutfağında geleneksel anlamda da yeri kabul edilen zeytinyağının toplumda hak ettiği değeri bulması mümkün olabilecektir. Bu konuda Zeytinyağına verilmesi gereken önemle ilgili bilincin sağlanması çok önemlidir. Bu alanda yeni çalışmalarla yapılması ve eksikliklerin tamamlanması sağlıklı besin kaynağımız olan zeytinyağının korunması ve öneminin bilinmesi açısından gereklidir [10].

Zeytinyağının kan basıncını düşürdüğü ve diyetlerinde bol miktarda zeytinyağının yer aldığı toplumlarda

hipertansiyon bulgularına daha az rastlandığı ayrıca bildirilmektedir.

Akdeniz tipi beslenmenin ana unsuru olan zeytinyağının tüketiminin fazla olduğu Yunanistan, İspanya ve İtalya gibi Akdenize kıyısı olan ülkelerde kolon ve göğüs kanserinin görülme sıklığı diğer Avrupa ülkelerine göre düşük oranda olduğu tespit edilmiştir [10].

Zeytinyağının sağlığımıza olumlu faydalarının anlaşılması tüketimini hızla arttırmaktadır. Ayrıca fiyatının da mevsimsel ve ergonomik faktörlere bağlı olarak dalgalı bir seyir izlemesine sebep olabilmektedir.

Bir zeytinyağına karıştırılmış Ayçiçek yağının tespiti laboratuvar şartlarında artık GC-MS gibi modern kromatografik yöntemlerle mevcut olmaktadır.

Örneğin; Behenik asidin (C22:0) yükselmesi Ayçiçek yağının % 15-20 oranında karıştırıldığı anlamına gelmektedir. Soya yağı karıştırılmış zeytinyağlarında ise belirleyici olan yağ asidi linolenik asiddir (C18:3). Zeytinyağında linolenik asit miktarı % 1 civarında iken soya yağında bu oran % 4-11 civarında olduğundan çok az oranlardaki soya yağı karışımları bile tespit edilebilmektedir. Kolza yağı karışımlarında ise erüsik asit (C22:1) in tespiti ile yapılmaktadır. Normalde erüsik asit zeytinyağında hiç bulunmayan bir yağ asididir. Pamuk yağı karışımları ise palmitik asidin (C16:0) yüksek bulunmasından anlaşılabilir.

Çalışmamızın konusu olan ve Mersin'in 16 farklı yöresinden toplanan 16 çeşit zeytinyağının yağ asidi profilleri incelendiğinde tüm örneklerde linolenik asit oranı

<%1 olduğundan soya yağı katkısı tespit edilmemiştir. erusik asid tespit edilmediğinden kolza yağı katkısı da tespit edilmemiştir.

Ayrıca ekolojik koşulların yağın bileşimi üzerine etkisinin olduğunu da gözardı etmemek gerekir [11].

Sonuç olarak 2015 yılında bir önceki yıla kıyasla zeytinyağı fiyatının 2-3 kat artmasına rağmen taşış tespit edilmemiş olması önce Mersin ilimiz sonra Ülkemiz için sevindirici bulunmuştur.

Bu çalışmalar daha çok sayıda örnekleme yapılarak ve zeytin türlerinin farkı da gözönüne alınarak geliştirilmeye açıktır.

Teşekkür

Bu çalışma Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir ve Aykut Çağırtekin'in yüksek lisans tezinden derlenmiştir. Merkezi laboratuvar çalışanları ve idarecilerine teşekkürü bir borç biliriz.

Kaynaklar

- [1] Zeytin Ağacının Öyküsü Efsaneler Zeytinin Tarihçesi www.zeytinagaci.blogcu.com/zeytin-agacinin-oykusu-efsaneler-zeytinin.../4315302
- [2] www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/08/20070803-7.htm Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği ... - Resmi Gazete
- [3] Maranki A, Maranki E, Alkali Yaşam: Suyla Gelen Sağlık, Nesil Basım Yayın Gıda Ticaret ve Sanayi A.Ş 2015
- [4] www.damlazeytinyagi.com/icerik/zeytinyagi/zeytinyagin-ozellikleri-
- [5] www.lokman-hekim.net/bitkiler/zeytinyagi.asp Zeytinyağı Ve Özellikleri
- [6] www.mucahitkivrak.baun.edu.tr/index_dosyalar/Zeytinyagi%20kimyasi.pdf
- [7] Anonim, 2010. Türk Gıda Kodeksi, Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2010/35). <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2010-35.Html>
- [8] IUPAC, Standart Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivates, Blackwell Scientific Publications, IUPAC Method 2.301.
- [9] Çifçi Y, aletli analiz laboratuvar çalışmaları için el kitabı. Sayfa: 463
- [10] Arslan Z, Seven Ü, Güçer Ş (2008) Zeytinyağının beslenmedeki rolü. I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 17-18 Mayıs 2008, Edremit/Balıkesir Sayfa: 141-145.
- [11] Dıraman H., Özdemir D., Hışıl Y., Ayvalık Zeytin Çeşidinden Üretilen Erken Hasat Natürel Zeytinyağlarının Yağ Asitleri Bileşenlerine Göre Kemometrik Karakterizasyonu, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt 4, No 3, 2009, 1-11.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Bazı makarnalık buğday genotiplerinde fizyolojik ve morfolojik parametrelerin sıcaklık stresi ile ilişkisi

Sertaç TEKDAL^{*1}, Mehmet YILDIRIM²

Özet

Bu çalışmada, makarnalık buğdayda sıcaklık stresine dayanıklılıkla ilişkili kolay ve hızlı ölçülebilen bazı fizyolojik ve morfolojik parametreler incelenmiştir. On üç makarnalık buğday genotipinin kullanıldığı deneme, sulu şartlarda tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak normal ve geç ekim şeklinde GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi (GAP UTAEM) deneme alanında yürütülmüştür. Sulama ile kuraklık stresi elemine edilmiş, geç ekimle sıcaklık stresi oluşturulmuştur. Tane verimi üzerinden hesaplanan sıcaklık hassasiyet indeksine (SHİ) göre Fırat-93 ve Diyarbakır-81 çeşitleri tolerant; Fuatbey-2000, Sarıçanak-98, Ç-1252, Özberk, Zühre ve Şahinbey çeşitleri orta tolerant ve Sorgül, Svevo, Bağacak, Şölen ile Omrabi çeşitleri ise hassas reaksiyona sahip olmuşlardır. Düşük bitki örtüsü sıcaklığı ve tane dolum hızı sığa dayanıklılıkla ilişkili bulunmuştur. Yaprak klorofil içeriği, yaprak dikliği ve mumsuluk değerleri ile sığa dayanıklılık arasında ilişki olmamakla birlikte yüksek verimli genotiplerin seçiminde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fizyolojik özellikler, makarnalık buğday, sıcaklık stresi

Relation of physiological and morphological parameters with heat stress in the some durum wheat genotypes

Abstract

In this study, some physiological and morphological parameters, which can be easily and quickly measured, were examined in durum wheat breeding for resistance to heat stress. Thirteen of durum wheat genotypes were used as a material. Trial were conducted in irrigated conditions according to randomized complete blocks design with split plots with 3 replications as normal and late planting time at the GAP International Agricultural Research and Training Center trial field. Drought stress was eliminated with irrigation and heat stress was formed with late sowing. According to heat susceptibility index (HSI), calculated over grain yield, Fırat-93, Diyarbakır-81 cultivars showed tolerant; Fuatbey-2000, Sarıçanak-98, Ç-1252, Özberk, Zühre and Şahinbey cultivars showed medium tolerant; Sorgül, Svevo, Bağacak, Şölen and Omrabi cultivars showed sensitive reaction. Low canopy temperature (CT) and grain filling speed were related with heat tolerance. Although SPAD 502 chlorophyll meter, erectness and waxiness did not relate heat tolerance, those can be used to select the genotypes which have high yield potential.

Keywords: Physiological parameters, durum wheat, heat stress

1. Giriş

Beslenme kaynağımızın en temel besini olan buğdayda gerçekleşen verim ve kalite kayıplarının engellenmesi, günümüz buğday ıslah çalışmalarının esasını teşkil etmektedir. Verim ve kalitenin düşmesine neden olan biyotik ve abiyotik stres etmenleri içerisinde, verim kayıplarının % 71'inin abiyotik çevresel faktörlerden kaynaklandığı bildirilmektedir [1]. Buğday türleri içerisinde önemli bir yeri olan makarnalık buğdaylar, dünyanın belirli bölgelerinde sınırlı olarak yetiştirilebilmektedir. Güneydoğu

Anadolu Bölgesinin geniş arazi varlığı ve uygun iklim şartları, makarnalık buğday için büyük bir tarımsal potansiyele sahiptir. Bölgenin ekolojik şartları makarnalık buğday için dünyanın sayılı yerlerinden kabul edilmektedir [2]. Günümüzde durum buğdayın üretim miktarının artırılması yanında kalitesinin de artırılması ayrı bir önem taşımaktadır. Bu amaçla kaliteli durum buğday üretimine sahip ülkemizde toplam buğday üretimi içerisinde durum buğday üretiminin artırılması gerekmektedir [3]. Ancak bölgenin üstünlüğüne rağmen bölgedeki makarnalık buğday kalite ve veriminde önemli kayıplara neden olan en önemli abiyotik stres faktörlerinden biri, yüksek sıcaklık stresidir.

Yüksek sıcaklık stresi, bitkilerin büyüme ve gelişmesini sınırlayan abiyotik stres koşullarından biridir [4] ve birçok önemli tarımsal ürün grubunun verimliliğini

¹ GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Diyarbakır, Türkiye

² Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: sertac79@hotmail.com

sınırlandırmaktadır [5, 6]. Yüksek sıcaklık stresi, bitkilerde fizyolojik ve biyokimyasal işlevlere zarar vererek büyüme, verim ve kalitede azalmaya neden olmaktadır. Her bitki türünün optimum fonksiyon gösterdiği optimum sıcaklık aralığı vardır ve bu aralığın dışında hücresel metabolizma ve dolayısıyla bitki büyümesi olumsuz etkilenmektedir [7]. Tane dolurma döneminde ortalama sıcaklıktaki her 1°C'lik artış ile verimde % 3-5 oranında azalma olduğu ortaya çıkmıştır [8]. Kısa süreli çok yüksek sıcaklıkların (örneğin tane dolum dönemindeki 35°C' nin üzerindeki 3-5 günlük sıcaklıklar) da buğdayın verim ve kalitesinde kayıplara neden olmaktadır [9].

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde buğdayda çiçeklenme ve tane dolum döneminde 35-40 °C'lere varan yüksek sıcaklıklar nedeniyle buğdayda oluşan verim ve kalite kayıpları bölge çiftçisinin yıllardır şikâyet konusu olmuştur [10]. Bölgede çalışmış olan bitki ıslahçıları GAP projesi ile sulanan ve yağışa dayalı yetiştiricilik yapılan alanlarda özellikle tane dolum dönemindeki yüksek sıcaklıklardan kaynaklanan verim ve kalite kayıplarının önüne geçilemediğini bildirmişlerdir [11]. Bu çalışmayla, ıslah programlarında kullanılacak sıcaklık stresi ile ilişkili pratik ve basit bir şekilde ölçülebilen parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneme yeri ve deneme materyali

Bu araştırma, 2010-2011 yetiştirme sezonunda normal ve geç ekim yapmak suretiyle GAP UTAEM deneme alanında yürütülmüştür. Normal ekim 6 Kasım 2010, geç ekim ise 3 Mart 2011 tarihinde ekilmiştir. Araştırmada farklı özellikte 13 makarnalık buğday genotipi seçilmiş olup bu genotiplerin isim, ıslahçı kuruluş/menşei Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Araştırmada kullanılan makarnalık buğday genotipleri

Genotip	Islahçı Kuruluş veya Menşei
Sorgül	Yerel Çeşit (Güneydoğu Anadolu Bölgesi)
Bağacak	Yerel Çeşit (Güneydoğu Anadolu Bölgesi)
Özberk	Harran Üniversitesi / Şanlıurfa
Diyarbakır-81	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi / Diyarbakır
Fırat-93	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi / Diyarbakır
Sarıçanak-98	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi / Diyarbakır
Şahinbey	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi / Diyarbakır
Zühre	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi / Diyarbakır
Ç-1252	Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü / Ankara
Şölen-2002	Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü / İzmir
Fuatbey-2000	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü / Adana
Svevo	TASACO Tarım / Antalya
Omrabi	ICARDA / Suriye

2.2. Deneme yerinin toprak ve iklim özellikleri

Denemenin yürütüldüğü alandan 30 cm derinliğinden alınan toprak örnekleriyle, GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkez laboratuvarında gerçekleştirilen analiz sonucuna göre; deneme yeri toprağının killi-tınlı

bünyede olduğu ve organik madde oranının ise % 0,45 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca toplam tuz % 0,08, PH 7,95, kireç % 13,13, yarayıslı fosfor (P₂O₅) 2,36 kg da⁻¹ olarak saptanmıştır.

Denemenin yürütüldüğü 2010-2011 yılı buğday yetiştirme dönemi ile uzun yıllara ait iklim verileri Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de de görüldüğü gibi, uzun yıllar yıllık sıcaklık değerleri ortalaması 12,7 °C olarak kaydedilirken, araştırmanın yürütüldüğü 2010-2011 yetiştirme sezonunda 13,6 °C olarak kaydedilmiştir. Ayrıca uzun yıllar yıllık nisbi nem ortalaması % 59,9, 2010-2011 yetiştirme sezonunda % 57,4 olarak tespit edilmiştir. Diyarbakır iline ait uzun yıllar toplam yağış miktarı 475,0 mm iken, çalışmanın yürütüldüğü 2010-2011 yetiştirme sezonunda 553,0 mm şeklinde kaydedilmiştir.

Çizelge 2. Araştırmanın yürütüldüğü Diyarbakır iklim verileri

Aylar	Ortalama Sıcaklık (°C)		Ortalama Nisbi Nem (%)		Toplam Yağış Miktarı (mm)	
	2010-2011	Uzun Yıllar	2010-2011	Uzun Yıllar	2010-2011	Uzun Yıllar
Eylül	27,0	24,7	27,4	31,2	0,4	6,1
Ekim	18,1	17,2	56,0	48,4	63,4	32,6
Kasım	11,1	9,0	41,1	68,0	2,0	53,2
Aralık	6,5	3,7	68,9	77,5	48,0	69,7
Ocak	3,5	1,5	73,4	77,2	40,0	63,4
Şubat	4,7	3,5	69,5	73,3	49,9	68,2
Mart	9,0	8,6	56,4	66,5	46,6	67,8
Nisan	13,0	13,8	75,7	63,4	209,0	64,3
Mayıs	17,7	19,3	67,6	56,8	80,1	38,7
Haziran	25,5	26,3	38,0	36,6	13,6	9,3
Ort / Top.	13,6	12,7	57,4	59,9	553,0	475,0

2.3. Denemelerin kurulmasında ve yürütülmesinde kullanılan yöntemler

Deneme, tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak, alt parsel çeşit ve ana parsel ekim zamanı olacak şekilde iki farklı ekim zamanında 13 genotiple yürütülmüştür. Ekimler, 6 sıralı parsel mibzeri ile 500 adet m² hesaplanarak ekim yapılmıştır. Parseller, ekimde 7,2 m² (6 sıra x 20 cm sıra arası x 6 m uzunluk), hasatta ise 6 m² (6 sıra x 20 cm sıra arası x 5 m uzunluk) şeklinde oluşturulmuştur. Denemelerde gübreleme, ekimle birlikte taban gübresi olarak saf madde üzerinden 8 N (kg da⁻¹) + 8 P₂O₅ (kg da⁻¹) 20.20.0 kompoze, kardeşlenme döneminde ise üst gübre olarak saf madde üzerinden 6 N (kg da⁻¹) % 33 Amonyum Nitrat formunda yapılmıştır. Deneme sulu şartlarda yürütülmüştür. Sulama işlemi, toprakta su stresi oluşmayacak şekilde normal ekim süt olum döneminde 1 kez, geç ekimde başaklanma ve süt olum döneminde olmak üzere 2 kez yapılmıştır. Denemelerde yabancı ot kontrolü için bir kez ilaçlama yapılmış olup, hasat işlemi ise parsel biçerdöveri ile yapılmıştır. Araştırmada, bitki örtüsü sıcaklığı, klorofil içeriği, tane dolum süresi, tane dolum hızı, mumsuluk, yaprak dikliği ve tane verimi incelenmiş olup, sıcaklık hassasiyet indeksi hesaplanmıştır.

2.4. Verilerin analizi

Bu araştırma sonucunda elde edilen verilerin JMP 5.0.1 paket programı ile varyans analizi yapılmış, ortalamalar arası farklılık, LSD (% 5) çoklu karşılaştırma testine [12] göre tespit edilmiştir. Çalışmada özellikler arası ilişkileri görsel olarak inceleme ve değerlendirmek amacıyla genotip verileri ile oluşturulan GGE Biplot analizleri, Yan [12] ile

Yan ve Kang [13]'ün belirttiği yöntemler esas alınarak gerçekleştirilmiş, grafiklerdeki önemlilik dereceleri ise vektör grafiklerindeki vektörler arası açılar dikkate alınarak belirlenmiştir [13, 14, 15, 16, 35]. Çalışmada GGE Biplot analiz grafikleri Genstat 14th istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Bitki Örtüsü Sıcaklığı (BÖS) (°C)

Bitkinin serinleme yeteneğini ifade eden ve Infrared Termometre ile ölçülen bu özelliğin sıcaklık stresinin mevcut olduğu durumlarda düşük olması arzu edilmektedir. Araştırmada bitki örtüsü sıcaklığı açısından zaman, çeşit x zaman interaksyonu % 1 düzeyinde önemli bulunurken, çeşit ortalaması önemsiz bulunmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. Bitki örtüsü sıcaklığına ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar

Genotipler	Çeşit x Zaman İnteraksyonu		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	22,5 e	26,7 cd	24,6
Diyarbakır-81	22,3 e	26,6 d	24,5
Fırat-93	22,3 e	26,5 d	24,4
Fuatbey-2000	22,3 e	26,8 b-d	24,6
Bağacak	22,0 ef	26,6 d	24,3
Özberk	22,4 e	27,0 a-d	24,7
Sarıçanak-98	22,5 e	27,1 a-d	24,8
Sorgül	22,2 ef	26,8 b-d	24,5
Svevo	22,2 ef	27,3 a-d	24,8
Şahinbey	21,8 ef	27,5 a-d	24,6
Şölen	22,3 e	27,9 a-c	25,1
Zühre	22,1 ef	28,1 a	25,1
Omrabi	21,1 f	27,9 ab	24,5
Zaman	22,1 b	27,1 a	24,6
CV (%)	4,1		

En düşük BÖS, normal ekimde Omrabi çeşidinde, geç ekimde Fırat-93 ve Diyarbakır-81 çeşitlerinden elde edilmiştir. Geç ekimde sıcaklıkların artışı ile beraber çeşitlerin BÖS değeri de yükselmiştir. Geç ekimde en düşük BÖS'ye sahip olan Diyarbakır-81 ve Fırat-93 çeşitlerinin SHİ açısından da en düşük değerlere sahip olarak (Çizelge 10) sıcaklık stresine tolerant/orta tolerant olmaları, BÖS'nin önemli bir seleksiyon kriteri olabileceğini göstermektedir. Bu sonuç, düşük SHİ ile tolerant özelliğe sahip genotiplerin bitki örtüsü sıcaklıklarını daha serin tutabildiklerini ve verim kayıplarını minimuma indirdiklerini ifade etmektedir. Nitekim başka araştırmacılar da aynı görüşü ifade etmektedirler [17, 18]. Ayrıca Munjal ve Rana [19], düşük BÖS değerinin yüksek sıcaklık stresine katlanmada önemli bir fizyolojik esas olduğunu bildirmişlerdir.

3.2. Klorofil İçeriği (SPAD)

Yaprakların toplam klorofil miktarını temsil eden bu özellik için SPAD 502 klorofil metre cihazı kullanılmıştır. Klorofil içeriğinin yüksek olması arzu edilmektedir. Bu özelliğin son yıllarda çok kullanıldığı ve seleksiyon kriteri olarak ıslah programlarında yer alarak verimde ilerleme sağladığı bildirilmektedir [20]. Araştırmada klorofil içeriği açısından çeşit ortalamaları % 1 düzeyinde önemli, zaman ve çeşit x zaman interaksyonu ise önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4).

Çizelge 4. Klorofil içeriğine ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar

Genotipler	Çeşit x Zaman İnteraksyonu		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	49,1	48,6	48,8 c-e
Diyarbakır-81	47,7	46,4	47,1 fg
Fırat-93	48,4	50,7	49,5 cd
Fuatbey-2000	49,5	49,9	49,7 c
Bağacak	46,2	46,3	46,3 gh
Özberk	47,9	46,6	47,3 fg
Sarıçanak-98	48,8	49,1	49,0 c-e
Sorgül	46,3	44,7	45,5 h
Svevo	47,8	48,6	48,2 d-f
Şahinbey	50,0	49,5	49,8 bc
Şölen	52,9	51,8	52,4 a
Zühre	47,6	47,7	51,1 ab
Omrabi	51,1	51,1	47,7 ef
Zaman	48,7	48,5	48,6
CV (%)	3,3		

En yüksek klorofil içeriği Şölen çeşidinden elde edilirken, en düşük klorofil içeriği Sorgül yerel çeşidinden elde edilmiştir. Tüm şartlarda yerel çeşitlerin en düşük klorofil içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Güncel çeşitlerde klorofil oranının yüksek olması Türkiye koşulları için geliştirilen yüksek verimli çeşitlerin dolaylı olarak yüksek klorofil içeriğine sahip hatlar arasından seçildiği kanısını oluşturmaktadır. Bu kanaat, Yıldırım ve Ark. [20] ile Kılıç ve Yağbasanlar [21] tarafından da elde edilen sonuçlarla desteklenmektedir. SHİ değeri açısından en yüksek klorofil içeriğine sahip olan Şölen ile en düşük klorofil içeriğine sahip olan Sorgül hassas reaksiyon göstermişlerdir (Çizelge 10). Dolayısıyla klorofil içeriğinin SHİ ile ilişkili olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak yüksek klorofil içeriğine sahip genotiplerin yüksek tane verimine de sahip oldukları görülmektedir (Çizelge 4 ve 10). Bu da bu parametrenin verimle ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu durum biplot grafiklerinde de görülmektedir (Şekil 1 ve 2). Ayrıca çeşit x zaman interaksyonunun önemsiz olması ve yüksek klorofil içeriğine sahip genotiplerin her koşulda aynı sonuçları vermesi, bu parametrenin daha çok genotip etkisi altında olduğunu ve SPAD metre cihazının da ıslahçılar tarafından seleksiyonda güvenli olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Nitekim Yıldırım ve Ark. [22], ekmeklik buğday F₂ açılma kuşaklarında süt olum döneminde hem normal hem de geç ekimde yüksek verim potansiyeline sahip bitkilerin seçilmesinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

3.3. Tane Dolu Süresi (gün)

Tane dolu süresi, çiçeklenme ile fizyolojik olum arasında geçen süre olarak hesaplanmış olup, bu özellik açısından tüm varyasyon kaynakları % 1 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 5).

Çeşit ortalamalarına göre en yüksek tane dolu süresi Omrabi çeşidinden elde edilirken, en düşük tane dolu süresi Ç-1252 çeşidinden elde edilmiştir. Normal ekimde en yüksek tane dolu süresi Omrabi çeşidinden, en düşük tane dolu süresi ise Ç-1252 çeşidinden elde edilmiştir. Geç ekimde ise en yüksek tane dolu süresi Şahinbey çeşidinden, en düşük tane dolu süresi yine Ç-1252 çeşidinden elde edilmiştir. Geç ekim değerlerinin normal ekime göre daha düşük olduğu da gözlenmektedir. Yapılan çalışmalar da geç ekim/stres şartlarında tane dolu süresinin düştüğü görülmektedir [21, 23, 24, 25].

Çizelge 5. Tane dolum süresine ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar (gün)

Çeşitler	Çeşit x Zaman İnteraksiyonu		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	32,3 g	27,3 j	29,8 d
Diyarbakır-81	35,7 c-f	31,0 g-1	33,3 b
Fırat-93	35,0 ef	31,0 g-1	33,0 bc
Fuatbey-2000	35,7 c-f	32,0 gh	33,8 b
Bağacak	35,7 c-f	31,7 g-1	33,7 b
Özberk	37,0 bc	30,7 hı	33,8 b
Sarıçanak-98	35,0 ef	31,3 g-1	33,2 bc
Sorgül	34,3 f	30,3 ı	32,3 c
Svevo	38,3 b	32,3 g	35,3 a
Şahinbey	36,7 cd	34,7 ef	35,7 a
Şölen	36,0 c-e	31,3 g-1	33,7 b
Zühre	35,3 d-f	31,3 g-1	33,3 b
Omrabi	40,0 a	32,3 g	36,2 a
Zaman	35,9 a	31,3 b	
CV	2,5		

3.4. Tane Dolu Hızı (mg gün⁻¹)

Yıldırım ve Ark. [20]'na göre, tek tane ağırlığının tane dolum süresine oranı olarak hesaplanan tane dolum hızına ilişkin olarak çeşit ve ekim zamanları arasındaki fark % 1 düzeyinde önemli bulunurken, çeşit x zaman interaksiyonu önemsiz bulunmuştur (Çizelge 6).

Çizelge 6. Tane dolum hızına ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar (mg/gün)

Çeşitler	Çeşit x Zaman İnteraksiyonu		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	1,30	1,41	1,36 de
Diyarbakır-81	1,23	1,46	1,35 d-f
Fırat-93	1,55	1,58	1,56 a
Fuatbey-2000	1,38	1,44	1,41 b-d
Bağacak	1,24	1,31	1,27 fg
Özberk	1,39	1,57	1,48 b
Sarıçanak-98	1,27	1,33	1,30 e-g
Sorgül	1,39	1,39	1,39 cd
Svevo	1,15	1,30	1,22 gh
Şahinbey	1,45	1,48	1,46 bc
Şölen	1,35	1,38	1,37 de
Zühre	1,25	1,26	1,25 fg
Omrabi	1,12	1,20	1,16 h
Zaman	1,31 b	1,39 a	
CV	4,4		

Çeşit x zaman interaksiyonu önemsiz olup, en yüksek tane dolum hızı Fırat-93 çeşidinden, en düşük tane dolum hızı ise Omrabi çeşidinden elde edilmiştir. Geç ekimde tane dolum hızı, normal ekime göre daha yüksek değere sahip olmuştur. Bu sonuç, Paulsen [5] ve Kahraman [23] tarafından yapılan çalışmalarla uyum içindedir. Söz konusu çalışmalarda da ifade edildiği üzere, stres koşullarının buğdayda tane dolum hızında artışlara neden olmaktadır. Normal ekimde tane dolum hızı düşük seviyede olan Diyarbakır-81 çeşidinin stres şartlarında hızını büyük oranda arttırdığı görülmektedir. Nitekim söz konusu çeşit en düşük SHİ değeriyle tolerant reaksiyona sahip olmuştur.

3.5. Mumsuluk (1-5)

Stresli koşullarda radyasyon yansıtma ve su kullanım etkinliğini artırma ile yaprak sıcaklığı ve transpirasyonun azalması ile ilişkili olan bu parametre, özellikle çiçeklenme

sonrası stres koşullarında maksimum fayda sağlamaktadır [26, 27, 28]. Araştırmada mumsuluk yönünden çeşitler arasındaki fark % 1 düzeyinde önemli bulunurken, ekim zamanı ve çeşit x zaman interaksiyonu önemsiz bulunmuştur (Çizelge 7).

Çizelge 7. Mumsuluğa ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar (1-5)

Çeşitler	Çeşit x Zaman İnteraksiyonu		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	5,00	4,33	4,67 ab
Diyarbakır-81	4,33	4,33	4,33 bc
Fırat-93	5,00	5,00	5,00 a
Fuatbey-2000	5,00	5,00	5,00 a
Bağacak	2,67	3,67	3,17 e
Özberk	3,67	3,67	3,67 de
Sarıçanak-98	4,33	5,00	4,67 ab
Sorgül	2,00	3,00	2,50 f
Svevo	3,67	4,00	3,83 cd
Şahinbey	4,67	5,00	4,83 ab
Şölen	5,00	5,00	5,00 a
Zühre	4,00	4,00	4,00 cd
Omrabi	3,67	4,00	3,83 cd
Zaman	4,08	4,31	
CV	8,0		

En yüksek mumsuluk değeri Fırat-93, Fuatbey-2000 ve Şölen çeşitlerinden, en düşük değer ise Sorgül yerel çeşidinden elde edilmiştir. Çeşitlerin stres şartlarına dayanıklılıklarını ifade eden SHİ değerleri açısından bakıldığında, en yüksek mumsuluk değeri gösteren Fırat-93 ve Şölen çeşitlerinden biri tolerant iken diğeri hassastır. Bu da mumsuluk ile SHİ arasında önemli bir ilişkinin olmadığını göstermektedir. Ancak mumsuluğun, bitkinin aşırı radyasyon yüklenmesini engellediği ve böylece yüksek sıcaklık stresine dayanıklılık sağladığı bildirilmektedir [18].

Mumsuluğun ekim zamanlarından etkilenmemesi ve çeşit x zaman interaksiyonunun bulunmaması, bu özelliğin ıslahçılar tarafından stabil bir özellik olarak kullanılabilirliği ve özellikle stresli koşullara sahip olan Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yüksek verim potansiyeline sahip olduğu anlaşılmaktadır.

3.6. Yaprak Dikliği (0-90°)

Radyasyon kullanım etkinliği ile ilişkili olan bu parametre, özellikle su stresinin yaşanmadığı alanlarda yüksek fayda sağlamaktadır [28, 29, 30]. Nitekim bu çalışmada su stresinin elimine edilmesi amacıyla sulama gerçekleştirilmiş ve sadece sıcaklık stresi altında test edilmeye çalışılmıştır. Araştırmada yaprak dikliği yönünden tüm varyasyon kaynakları % 1 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 8).

Her iki zamanda da en yüksek yaprak dikliği Fırat-93 çeşidinden elde edilirken, en düşük yaprak dikliği Sorgül yerel çeşidinden elde edilmiştir. Geç ekimlerde yaprak dikliğinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durum, geç ekimde bitki boylarının genellikle daha kısa olmasından kaynaklanmış olabilir. Yaprak dikliğinin aynı genotip için ekim zamanlarında değiştiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Fırat-93 çeşidinin her koşulda yüksek yaprak dikliğine sahip olması bu özellik yönünden stabil genetik yapıya sahip genotiplerin de bulunduğu ve bu genotiplerin ıslahta yaprak dikliği yönünden kullanılabilirliğine işaret etmektedir. Yüksek yaprak dikliğine sahip olan genotiplerin

yüksek tane verimine de sahip olduğu görülmektedir. Bu durum biplot grafiğinde de gözlenmektedir (Şekil 1 ve 2).

Çizelge 8. Yaprak dikliğine ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar (0-90°)

Çeşit x Zaman İnteraksiyonu			
Çeşitler	Normal Ekim		Ortalama
	Normal Ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	71,67 d-g	65,00 gh	68,33 bc
Diyarbakır-81	43,33 ı	61,67 h	52,50 de
Fırat-93	81,67 ab	86,67 a	84,17 a
Fuatbey-2000	81,33 ab	83,33 ab	82,33 a
Bağacak	50,00 ı	61,67 h	55,83 d
Özberk	80,00 a-c	80,00 a-c	80,00 ab
Sarıçanak-98	46,67 ı	70,00 e-g	58,33 d
Sorgül	30,00 j	50,00 ı	40,00 e
Svevo	68,33 f-h	81,67 ab	75,00 bc
Şahinbey	61,67 h	76,67 b-e	69,17 c
Şölen	80,00 a-c	80,00 a-c	80,00 ab
Zühre	73,33 c-f	85,67 a	79,50 ab
Omrabi	78,33 b-d	81,67 ab	80,00 ab
Zaman	65,13 b	74,23 a	
CV	6,8		

3.7. Tane Verimi (kg da⁻¹)

Araştırmada incelenen tane verimi açısından tüm varyasyon kaynakları % 1 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 9).

Çizelge 9. Tane verimine ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar (kg/da)

Çeşit x Zaman İnteraksiyonu			
Çeşitler	Normal ekim		Ortalama
	Normal ekim	Geç Ekim	
Ç-1252	666,9 d-j	577,8 j-l	622,36 cd
Diyarbakır-81	700,8 c-h	653,4 e-k	677,10 bc
Fırat-93	612,7 h-k	563,4 kl	588,06 d
Fuatbey-2000	676,7 d-ı	592,2 ı-l	634,44 b-d
Bağacak	521,7 l	393,2 mn	457,44 e
Özberk	712,5 c-g	613,4 h-k	662,97 bc
Sarıçanak-98	719,6 c-f	629,5 g-k	674,56 bc
Sorgül	415,0 m	317,0 n	366,00 f
Svevo	784,7 bc	596,3 ı-l	690,50 b
Şahinbey	731,1 c-e	618,4 h-k	674,75 bc
Şölen	894,4 a	642,7 e-k	768,55 a
Zühre	745,6 cd	632,3 f-k	688,94 b
Omrabi	871,4 ab	418,6 m	645,00 b-d
Zaman	696,4 a	557,6 b	
CV	8,6		

En yüksek tane verimi normal ekimde Şölen çeşidinden elde edilirken, geç ekimde Diyarbakır-81 çeşidinden elde edilmiştir. Her iki ekimde de en düşük tane verimi Sorgül yerel çeşidinden elde edilmiştir. Tüm genotiplerde geç ekim tane verimi, normal ekime göre daha düşük seviyelerde seyretmiştir. Bunun da genotiplerin hem geç ekiminden hem de stres şartlarına maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim yapılan çalışmalarda, normal ekimden farklı olarak gerçekleştirilen geç ekimlerin tane verimlerinde düşüşlere neden olduğu bildirilmektedir [21, 23, 24 25, 31, 32]. Ancak geç ekim durumu tüm genotipler için eşit bir uygulama olmasına rağmen çeşit x zaman interaksiyonunun önemli çıkmasından dolayı, genotiplerin stres şartlarına gösterdikleri reaksiyon daha fazla ön plana çıkmaktadır.

3.8. Sıcaklık Hassasiyet İndeksi (SHİ)

Sıcaklık hassasiyet indeksi, Fischer & Maurer (1978)'a göre aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Sınıflandırma (<0,5=Tolerant, 0,5-1=Orta tolerant, >1=Hassas) Khanna-Chopra ve Viswanathan [33]'a göre yapılmıştır.

$$SHI = \frac{Gn - Gs}{On - Os} \quad (1)$$

Denklemden; Gn: Normal şartlarda genotip performansı, Gs: Stres şartlarında genotip performansı, On: Normal şartlarda genel ortalama, Os: Stres şartlarında genel ortalama.

Yüksek sıcaklık stresine karşı tepkileri incelenen makarnalık buğday genotiplerine ait sıcaklık hassasiyet indeks değerleri ve sıcaklık stresine karşı reaksiyonları Çizelge 10'da verilmiştir.

Çizelge 10. Genotiplerin sıcaklık hassasiyet indeks değerleri (SHİ)

Çeşitler	SHİ	Sıcaklık Stresine Reaksiyon
Ç-1252	0,67	Orta Tolerant
Diyarbakır-81	0,41	Tolerant
Fırat-93	0,40	Tolerant
Fuatbey-2000	0,62	Orta Tolerant
Bağacak	1,23	Hassas
Özberk	0,70	Orta Tolerant
Sarıçanak-98	0,63	Orta Tolerant
Sorgül	1,18	Hassas
Svevo	1,20	Hassas
Şahinbey	0,77	Orta Tolerant
Şölen	1,35	Hassas
Zühre	0,76	Orta Tolerant
Omrabi	2,60	Hassas

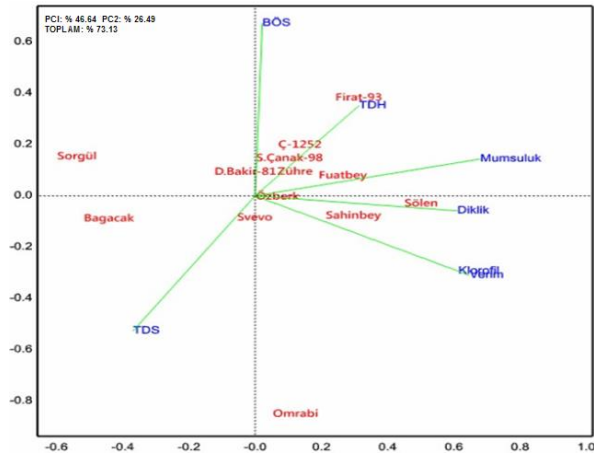
Bu parametrenin düşük olması arzu edilmektedir. Çünkü genotiplerin 1'den düşük hassasiyet indeks değeri ile tolerant özelliğe sahip olması, daha az verim kaybına uğramış olduklarını göstermektedir [34]. Diyarbakır-81 ve Fırat-93 çeşitleri 0-0,5 arasında bir değer göstererek sıcaklık stresine tolerant; Ç-1252, Fuatbey-2000, Özberk, Sarıçanak-98, Şahinbey ve Zühre çeşitleri, 0,5-1 arasında değerlere sahip olmuş ve orta tolerant; Bağacak ve Sorgül yerel çeşitleri ile Svevo, Şölen ve Omrabi çeşitleri ise 1'den büyük değerlere sahip olarak hassas bir reaksiyon göstermişlerdir.

Yüksek tane verimi elde edilen Şölen çeşidinin ekim zamanları arasındaki tane verim farkının oldukça yüksek olması nedeniyle SHİ değeri yüksek olmuş ve hassas genotipler arasına girmiştir. Stresli koşullarda (geç ekimde) verim düşüşüne rağmen diğer çeşitlere kıyasla bu çeşidin halen yüksek verim potansiyeline sahip olması nedeniyle SHİ değerlendirmesine göre seleksiyonla bitki elemek, popülasyondaki performanslı genotiplerin elemine edilmesine neden olacaktır. Bu nedenle SHİ, ıslahata seleksiyondan ziyade dayanıklılık yönünden donör olabilecek genotiplerin belirlenmesinde kullanılması daha yararlı olacaktır. Burada sığağa dayanıklılık mekanizmasının varlığını genel anlamda tetkik etmek bakımından dikkat edilmesi gereken, genotipin geç ekimde en yüksek tane verimine sahip olmasından ziyade, normal ekimde sahip olduğu tane verimini geç ekimde yani stres şartlarında ne kadar koruyabildiğidir. Nitekim söz konusu çeşidin normal ekimdeki yüksek tane verimini geç ekimde

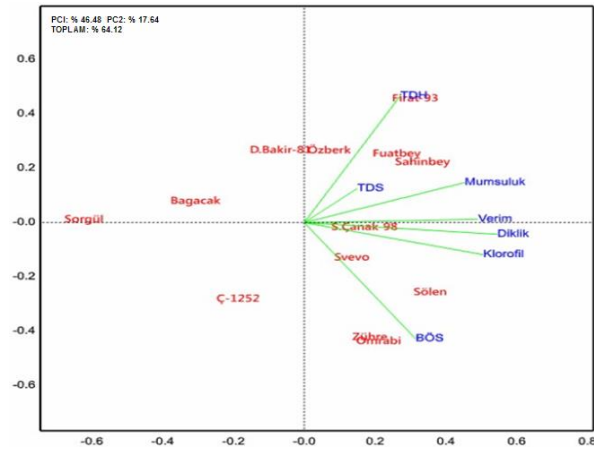
koruyamadığını görmekteyiz. Bu düşüşün şiddetli sıcaklık stresinde daha da artacağı varsayılabilir.

3.9. GGE Biplot Grafikleri ile Genotip ve Özelliklerin Değerlendirilmesi

GGE biplot grafiklerine göre araştırmada normal ve geç ekim şartlarında da mumsuluk, diklik ve klorofil içeriğinin verimle aynı yönde yer aldığı görülmektedir. (Şekil 1 ve 2). Dolayısıyla, tüm şartlarda bu özelliklerin birbirleri ile önemli pozitif ilişkiye sahip oldukları söylenebilir. Yıldırım ve Ark. [20] ile Kılıç ve Yağbasanlar [21] da klorofil ile tane verimi arasında önemli pozitif ilişki tespit etmişlerdir. Çekiç [18] de, mumsuluğun bitkinin aşırı radyasyon yüklenmesini engellediğini ve böylece yüksek sıcaklık stresine dayanıklılık sağladığını bildirmektedir.



Şekil 1. GGE Biplot analiz yöntemi ile normal ekimde özelliklerin gruplandırması



Şekil 2. GGE Biplot analiz yöntemi ile geç ekimde özelliklerin gruplandırması

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, on üç makarnalık buğday genotipinin yüksek sıcaklık stresine dayanıklılıkta kullanılabilecek bazı fizyolojik ve morfolojik özellikleri ile stres koşullarına tepkileri incelenmiştir. Denemede kullanılan Fırat-93 ve Diyarbakır-81 çeşitleri 0-0,5 arasında bir Sıcaklık Hassasiyet İndeksi (SHİ) değerine sahip olarak tolerant; Ç-1252, Fuatbey-2000, Özbek, Sarıçanak-98, Şahinbey ve Zühre çeşitleri 0,5-1 arasındaki değerlerle orta tolerant ve Svevo, Şölen, Omrabi çeşitleri ile Sorgül ve Bağacak yerel

çeşitleri 1'den büyük değerlere sahip olarak hassas özelliğe sahip olmuşlardır.

Sıcağa hassasiyet yönünden tolerant görülen Fırat-93 ve Diyarbakır-81 çeşitlerinin geç ekimde en düşük bitki örtüsü sıcaklığına (BÖS) sahip oldukları gözlenmiştir. Yüksek verim potansiyelli Şölen çeşidi hassas reaksiyon ve en yüksek bitki örtüsü sıcaklığına (BÖS) sahip olmuştur. Diğer fizyolojik parametre olan klorofil içeriğinin (SPAD) tane verimi ile önemli bir ilişkiye sahip olduğu saptanmıştır. Morfolojik özellikler açısından çalışmanın yürütüldüğü tüm şartlarda mumsuluk ve yaprak dikliğinin, tane verimi ile önemli pozitif bir ilişkiye sahip olduğu da belirlenmiştir.

Sonuç olarak; hem pratik hem de hızlı ölçülebilen bitki örtüsü sıcaklığı (BÖS) ile klorofil içeriği (SPAD) gibi fizyolojik özellikler, sırasıyla stres şartları ve yüksek verim açısından önemli seleksiyon parametreleri olarak gözlenirken; mumsuluk ve yaprak dikliği gibi morfolojik özelliklerin de yüksek verim amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda önemli seleksiyon kriteri olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Boyer J.S., Plant productivity and environment, Science 218: 443-448, 1982.
- [2] Genç İ, Yağbasanlar T, Özkan H., Kılınc M., Seçilmiş bazı makarnalık buğday hatlarının Güneydoğu Anadolu bölgesi sulmuş koşullarında adaptasyonu üzerine araştırmalar. Makarnalık buğday ve mamülleri sempozyumu, Ankara, 261, 1993.
- [3] Kızılgöçer F., Akıncı C., Biçer B.T., Albayrak Ö., Yıldırım M., Tane rengi ve protein miktarı yönünden F5 makarnalık buğday (Triticum durum desf.) populasyonlarının değerlendirilmesi. DUFED 5(2), 51-55, 2016.
- [4] Larkindale J., Huang B., Changes of lipid composition and saturation level in leaves and roots for heat-stressed and heat-acclimated creeping bentgrass (Agrostis stolonifera), Environ. Exp. Bot., 51: 57-67, 2004.
- [5] Paulsen G.M., High temperature responses of crop plants. In K. J. Boote, J. M. Bennett, T. R. Sinclair, ve G. M Paulsen (eds.). Physiology and Determination of Crop Yield. American Society of Agronomy. Madison, WI., 365-389, 1994.
- [6] Ishaq H.M., Mohammed A.B., Phasic development of spring wheat and stability of yield and its components in hot environments, Field Crops Res., 46, 169-176, 1996.
- [7] Burke J.J., High temperature stress and adaptation in crops, In: Alscher, R.G., Cummings, J.R. (Eds.), Stress response in plants: adaptation and acclimation mechanisms, Wiley Liss, NewYork, 295-309, 1990.
- [8] Gibson L.R., Paulsen G.M., Yield components of wheat grown under high temperature stress during reproductive growth 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711 Usa Crop Science 39:1841-1846, 1999.
- [9] Stone P.J., Nicholas M.E., A Survey of the effects of high temperature during grain filling on yield and quality of 75 wheat cultivars. Aust. J. Agric. Res., 46(3): 475-492, 1995.
- [10] Kılıç H., Aktaş H., Güneydoğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü 2006/2007 Sezonu Serin iklim tahılları gelişme raporu, Diyarbakır, 2007.
- [11] Özbek İ., Özbek F., GAP Bölgesinde ilave sulanan şartlarda yetiştirilen bazı makarnalık buğday çeşitlerinin performans ve stabiliteyi. TARM Dergisi, Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, 9(1-2):91-99, 2000.

- [12] Steel G.D., Torrie J.H., Principles and procedures of statistics: a biometrical approach. 2. Ed. McGraw-Hill Publ. Company, New York, 1980
- [12] Yan W., GGE biplot: A windows application for graphical analysis of multi-environment trial data and other types of two way data. *Agronomy Journal* 93: 1111-1118, 2001.
- [13] Yan W., Kang M.S., GGE Biplot Analysis: A graphical tool for breeders, geneticists, and agronomists. CRC Press, Boca Raton, FL, pp.288, 2003.
- [14] Yan W., Singular value partitioning for biplot analysis of multi-environment trial data. *Agronomy Journal* 94: 990-996, 2002.
- [15] İlker E, Aykut Tonk F, Çaylak Ö, Tosun M & Özmen İ., Assessment of genotype x environment interactions for grain yield in maize hybrids using AMMI and GGE biplot analyses. *Turkish Journal of Field Crops* 14(2): 123 – 135, 2009.
- [16] Kendal E., Sayar M.S., The stability of some spring triticale genotypes using biplot analysis. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 26(3): 2016, Page: 754-765 ISSN: 1018-7081, 2016.
- [17] Fischer RA., Rees D., Sayre K.D., Lu Z.M., Condon A.G., Larqué-Saavedra A., Wheat yield progress is associated with higher stomatal conductance and photosynthetic rate, and cooler canopies. *Crop Sci.*, 38: 1467-1475, 1998.
- [18] Çekiç C., Kurağa dayanıklı buğday (*triticum aestivum* l.) ıslahında seleksiyon kriteri olabilecek fizyolojik parametrelerin araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Ankara, 2007.
- [19] Munjal R., Rana R.K., Evaluation of physiological traits in wheat (*Triticum aestivum* L.) for terminal high temperature tolerance. Proceedings of the tenth international wheat genetics symposium, 1-6 September 2003, Poestum, Italy. Volume 2, Section 3 - Classical and Molecular breeding, 804-805, 2003.
- [20] Yıldırım M., Akıncı C., Koç M., Barutçular C., Bitki örtüsü serinliği ve klorofil miktarının makarnalık buğday ıslahında kullanım olanakları, *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 24(3): 158-166, 2009.
- [21] Kılıç H., Yağbasanlar T., The Effect of Drought Stress on Grain Yield, Yield Components and some Quality Traits of Durum Wheat (*Triticum turgidum* ssp. durum) Cultivars *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj* 38 (1), 164-170, 2010.
- [22] Yıldırım M., Koç M., Akıncı C., Barutçular C., Variations in morphological and physiological traits of bread wheat diallel crosses under timely and late sowing conditions. *Field Crops Research*, 140:9-17, 2013.
- [23] Kahraman T., Bazı ekmeklik buğday çeşitlerinde farklı ekim zamanı ve azotlu gübreleme uygulamalarının, tane dolum süresi ve tane dolum oranı ile verim ve kalite unsurlarına etkilerinin belirlenmesi. Tekirdağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Tekirdağ, 2006.
- [24] Al-doss A.A., Saleh M., Moustafa K.A., Elshafei A.A., Barakat M.N., Grain yield stability and molecular characterization of durum wheat genotypes under heat stress conditions, *African Journal of Agricultural Research*, 5(22): 3065-3074, 2010.
- [25] Riaz-ud-din M.S., Naeem A., Makhdoom H., Aziz ur Rahman, Effect of temperature on development and grain formation in spring wheat. *Pak. J. Bot.*, 42(2): 899-906, 2010.
- [26] Jhonson D.A., Richards R.A., Turner N.C., Yield, water relations, gas exchange and surface reflectances of near-isogenic wheat lines differing in glaucousness. *Crop Science* 23: 318-325, 1983.
- [27] Richards R.A., Rawson H.M., Jhonson D.A., Glaucousness in wheat: Its development and effect on water-use efficiency, gas exchange and phot synthetic tissue. *Australian Journal of Plant Physiology* 13: 465-473, 1986.
- [28] Royo C., Luis F.G., Gustavo S., Nachit MM., Araus JL., Selection tools for improving yield-associated physiological traits. In: Royo C, Nachit MM, Di Fonzo N, Araus JL, Wolfgang P., Gustavo A.S. (eds), *Durum Wheat Breeding*, Volume 2, 563-598, 2005.
- [29] Innes P., Blackwell R.D., Some effects of leaf posture on the yield and water economy of winter wheat. *Journal of Agricultural Science* 101:367-401, 1987.
- [30] Austin R.B., Yield of wheat in the UK: Recent advances and prospects. *Crop Science* 39: 1604-1610, 1999.
- [31] Maçãs B., Gomes MC., Dias AS., Coutinho J., The tolerance of durum wheat to high temperatures during grain filling. In: Royo C, Nachit MM, Di Fonzo N, Araus JL (eds), *Options Méditerranéennes. Durum wheat improvement in the Mediterranean region: new challenges*, CIHEAM, Zaragoza. 257-261, 2000.
- [32] Aftab W., Abid H., Ashfaq A., Goheer AR., Muhammed İ., Musaddique M., Effect of sowing date and plant population on biomass, grain yield and yield components of wheat. *International Journal Of Agriculture & Biology*, 1560-8530/2004/06-6-1003-1005, 2004.
- [33] Khanna-Chopra R., Viswanathan C., Evaluation of heat stress tolerance in irrigated environment of *T. aestivum* and related species. I. Stability in yield and yield components. *Euphytica* 106, 169—180, 1999.
- [34] Bruckner P.L., Frohberg R.C., Stress tolerance and adaptation in spring wheat. *Crop Sci.*, 27: 31-36, 1987.
- [35] Sayar, M.S., Han, Y., Determination of seed yield and yield components of grasspea (*Lathyrussativus* L.) lines and evaluations using GGE Biplot analysis method. *Tarım Bilimleri Dergisi- J. Agric.Sci.*, 21(1): 78-92, 2015.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Bazı patates (*Solanum Tuberosum* L.) çeşitlerinin verim ve verime etkili parametrelerin belirlenmesi üzerine bir araştırma

Erkan BOYDAK*¹, Büşra KAYANTAŞ²

Özet

Bu çalışma 2016 yılında 1151 m rakımdaki Bingöl ilinde bulunan Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Deneme alanında 3 tekerrürlü olarak tesadüf blokları deneme desenine göre kurulmuş ve yürütülmüştür. Araştırmada 8 farklı patates çeşidi (Melody, Estrella, Granola, Blondine, Madeleine, Agria, Aurea, Alegria) materyal olarak kullanılmış ve Bitki Boyu, Ocak Başına Sap Sayısı (OBSS), Ocak Başına Yumru Sayısı (OBYV), Büyük Yumru Oranı (BYO), Küçük Yumru Oranı (KYO), Orta Yumru Oranı (OYO), Ocak Başına Yumru Verimi (OBYV), Tek Yumru Ağırlığı (TYA) ve Dekara verim parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; en yüksek bitki boyunun 64,33-44,73 cm, OBSS'nin 6,17-3,20 adet, yumru sayısının 10,71-6,03 adet, BYO'nun %34,31-%10,60, OYO'nun %51,89-%36,21, KYO'nun %48,21-%21,25, OBYV'nin 342,70-138,54 g, TYA'nın 41,31-20,99 g, Dekara verimin ise 1943,64-833,05 kg/da arasında değiştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Estrella ve Blondine patates çeşitleri sırasıyla 1943,64 kg/da ve 1921,54 kg/da verim ile ilk sırada yer almışlardır.

Anahtar Kelimeler: Patates, çeşit, rakım, verim

A research on determination of yield and efficiency parameters on yield of some potato cultivars (*Solanum Tuberosum* L.)

Abstract

This investigation was projected and carried out in experimental area of Agricultural Faculty of Bingöl University in Bingöl at 1151 altitude in 2016 in randomized complete block design with three replications. In the research 8 different potato cultivars (Melody, Estrella, Granola, Blondine, Madeleine, Agria, Aurea, Alegria) was used and studied value of plant height (PH), main stems per hill (MSPH), tuber number per hill (TNPH), bigger tuber size ratio (BTSR), middle tuber size ratio (MTSR), smaller tuber size ratio (STSR), tuber yield per hill (TYPH), single tuber weight (STW) and tuber yield per decar (TYPD). According to results; PH between 64.33-44.73 cm, MSPH between 6.17-3.20 number/per hill, TNPH between 10.71-6.03 number/per hill, BTSR between 34.31%-10.60%, MTSR between 51.89%-36.21%, STSR between 48.21%-21.25%, TYPH between 342.70-138.54 g, STW between 41.31-20.99 g and TYPD between 1943.64-833.05 kg/da. were changed. As a result, Estrella and Blondine potato varieties were in the first place respectively with 1943.64 kg/da ve 1921.54 kg/da tuber yield.

Keywords: Potato, variety, altitude, yield

1. Giriş

İnsan beslemesinde yıl boyunca gereksinim duyulan ürünlerden biri olan patates içerdiği yüksek orandaki nişasta nedeniyle insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir.(Arnoğlu) [1]. Patates tek yıllık kültür bitkisi olduğundan ve çeşitli iklim bölgelerine kolay adapte olduğu için, dünyanın birçok yerinde yetiştirilip ve besin kaynağı gibi değişik şekillerde kullanılarak üretimi ve tüketimi hızla artan bir bitkidir (Arnoğlu vd) [2]. Güney Amerika kökenli bir bitki olan patates (*Solanum tuberosum* L.) günümüzde deniz seviyesinden 4000 m yüksekliğe 70. Kuzey enleminden 50 güney enlemine kadar çok geniş bir alana

¹ Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

² Bingöl Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: eboydak@bingol.edu.tr

yayılmış olup dünyada en fazla üretimi yapılan bitkiler arasındadır (Onaran) [3]. Türkiye'de 2014 yılında 129,703 hektarda 4,1 milyon ton patates üretilmiştir. Bu üretim Türkiye'de patates üretim miktarı itibarıyla buğday ve mısırdan sonra gelmektedir. Türkiye'de yumru verimi ise 3211 kg/da'dır (FAO) [4]. Bugün için bölgede patatesin dikim alanlarının sınırlı olmasına rağmen bölgenin hem ekolojik hem de sosyoekonomik yapısı göz önüne alındığında ürünün ekonomik getirisini yükselterek, üretim sisteminin etkinliğini arttıracak uygulamaların ortaya konması durumunda, patates yaz sezonu için bölgede önemli alternatiflerden biri olacaktır.

Bazı araştırmacıların farklı patates çeşitleri ile yaptıkları çalışmalara göz atacak olursak, (Samancı vd) [5], farklı olum gruplarına ait patates çeşitleri (Ausonia, Binella, Concorde, Jearla, Granola, Marabel, Marfona, Satina,

Velox) ile yaptıkları çalışmada iki yıla ait çeşit ortalamalarında bitkide sap sayısında en yüksek değer 6,3 adet ile Marfona, düşük değer 4,33 adet ile Binella, bitki başına yumru sayısında en yüksek değer 9,79 adet ile Concorde, en düşük değer ise 4,92 ile Granola, tek yumru ağırlığında en yüksek değer 71,93 g ile Satina en düşük değer ise 45,26 ile Binella, küçük yumru oranında en yüksek değer % 16,85 ile Binella en düşük değer ise % 8,58 Marfona, orta yumru oranında en yüksek değer % 40,39 ile Binella, en düşük değer ise 28,79 Marfona, büyük yumru oranında en yüksek değer % 62,33 ile Marfona, en düşük değer ise % 42,76 ile Binella, bitki başına yumru veriminde en yüksek değer 648,32 g ile Concorde, en düşük değer ise 324,01 g ile Binella ve dekara yumru verimi bakımından en yüksek değer 3254 kg/da ile Concorde, en düşük değer ise 1655,51 kg/da ile Granola çeşitlerinden elde edildiğini belirtmişlerdir. Yıldırım vd. [6] değişik dikim zamanlarının, denemeye alınan patates çeşitlerinde verim ve verim unsurları üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 4 farklı patates çeşidinde (Binella, İmpella, Arinda ve Armanda) 3 değişik dikim zamanı (6, 13 ve 20 Mayıs) uygulamıştır. Çalışma sonucunda en yüksek ocak başına yumru verimi ve dekara yumru verimi 499,16 g ve 1812,68 kg ile 6 Mayıs dikiminden elde edilmiştir. Denemeye alınan patates çeşitlerinde incelenen tüm özellikler çeşitlere göre farklılık göstermiştir. Çalışmada en yüksek ocak başına yumru verimi ve kuru madde oranı 527,7 g ve %18,99 ile Arinda çeşidinden, en yüksek yumru verimi ise 1875,8 kg/da ile Armanda çeşidinden elde edilmiştir. Öztürk vd. [7], 12 patates çeşidinin Erzurum ekolojik şartlarında adaptasyon kabiliyetlerini tespit etmek amacıyla iki yıl süreyle denemiştir. Toplam yumru verimi, bitki boyu, ocak başına sap ve yumru sayısı ile ocak başına yumru verimi incelenmiştir. Araştırma sonucunda elde edilen iki yılın ortalama verilerine göre, en fazla bitki boyu Haymana (70,4 cm), ocak başına sap sayısı Horizon (5,7 adet), ocak başına yumru sayısı Lady Rosetta (11,5 adet), ocak başına ve toplam yumru verimi ise Cycloon (556,4 g/ocak ve 2271,0 kg/da) ile Van Gogh (510,9 g/ocak ve 2085,4 kg/da) çeşitlerinden elde edilmiştir. Sonuçta, ocak başına ve dekara yumru verimi bakımından Cycloon ve Van Gogh çeşitleri Erzurum ekolojisi için önerilmektedir. Öcal [8], Türkiye'nin farklı bölgelerinden (Tufanbeyli, Göksun, Konya, Sivas, Kayseri, Bayburt, Tokat) alınan ve tohumluk üretimi yapılan bazı patates çeşitlerinin (Agata, Marabel, Agria) Hatay koşullarında turfanda üretimdeki büyüme ve verim performanslarını karşılaştırmak istemiştir. Deneme sonucunda; en yüksek yumru verimi Agria çeşidinden (28,8 t/ha), en yüksek bitki boyu değeri Agria (45,1 cm), en yüksek ocak başına sap sayısı değeri Marabel çeşidinden (2,3 adet/ocak), en yüksek ocak başına yumru sayısı Agata çeşidinden (6,1 adet/ocak), en yüksek ortalama yumru ağırlığı Agria çeşidinden (123,2 g) elde ettiğini bildirmiştir. Kavurmacı vd. [9], farklı dozlarda uygulanan azotlu ve fosforlu gübrelerin farklı ebatlardaki yumruların verimleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 2005 ve 2006 yıllarında bir araştırma yürütmüştür. Deneme 3 azot (0, 12 ve 24 kg/da) ve 3 fosfor (0, 9, 18 kg/da) dozunun yer aldığı çalışmada, dekara toplam, büyük (boyutu > 50 mm), orta (35-50 mm), küçük (28-35 mm) ve iskarta (boyutu < 28 mm) yumru verimleri incelenmiştir. Artan azot dozları ile birlikte toplam, büyük, orta ve iskarta yumru verimleri artmıştır. Ancak artan fosfor dozlarında dekara toplam, büyük ve orta yumru verimlerinde düzenli bir artış gözlenmemiştir. Buna göre en yüksek dekara toplam yumru verimi 24 kg/da azot dozundan (1468,6 kg/da) ve 18 kg/da fosfor dozundan (1338,6 kg/da) elde ettiklerini bildirmişlerdir. Karakuş vd. [10], bazı patates (*Solanum tuberosum* L.) çeşitlerinin (Orkestra, Melody, Marabell, Ramos, Sante, L. Olympia, Labadia) Şanlıurfa koşullarındaki performanslarını

belirlemek amacıyla bir çalışma yapmış ve dekara yumru verimi, bitki boyu, sap sayısı, bitki başına yumru sayısı, bitki başına yumru verimi, tek yumru ağırlığı ve yumru çapı gibi özellikleri incelemişler. Denemeye alınan patates çeşitlerinde incelenen tüm özellikler çeşitlere göre farklılık göstermiştir. Araştırma sonucunda; yumru verimi dekara 1160,98 kg ile 3840,47 kg arasında değişmiştir. Şanlı ve Karadoğan [11], farklı olgunlaşma grubuna giren bazı patates çeşitlerinin Isparta ekolojik koşullarında verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 2008 ve 2009 yıllarında yürütmüşlerdir. İki yıllık ortalama verilere göre, araştırmada kullanılan patates çeşitlerinde bitki boyunun 49,0-77,1 cm, ana sap sayısının 2,8-4,1 adet, ocak başına yumru sayısının 6,3-9,2 adet/ocak, pazarlanabilir yumru veriminin 1099-5525 kg/da, küçük yumru veriminin 335-934 kg/da, ocak veriminin 533-1630 kg/da ocak ve dekara yumru veriminin 1707-5901 kg/da arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada, en yüksek yumru verimleri erkenci özellikteki Florice (5901 kg/da) ve Safran (4110 kg/da) çeşitlerinden, en düşük ise orta erkenci özellikteki Aurea (1707 kg/da) çeşidinden elde edilmiştir. Çeşitlerin kalite özellikleri arasında da önemli varyasyonlar belirlenmiş olup, kuru madde oranı, cips verimi ve cips rengi değerlerinin genellikle sanayilik, protein oranının ise sofralık çeşitlerde daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışkan vd. [12] Macaristan'dan introduksiyonu yapılan onbir patates genotipi (01.536, 02.173, 02.363, 03.113, 04.123, 06.62, 07.258, 08.212, Balatoni Rozsa, Chipke, Demon) ile Türkiye'de yetiştirilen altı patates çeşidinin (Agata, Agria, Banba, Marabel, Hermes, Russet Burbank) ana ürün ve turfanda üretim koşullarındaki performanslarının karşılaştırılmak istemişlerdir. Ana ürün koşullarındaki denemeler 2012 yılı Mayıs-Eylül ayları arasında Kaymaklı (Nevşehir)'da; turfanda koşullarındaki denemeler ise 2013 yılı Ocak-Haziran ayları arasında Reyhanlı (Hatay)'da yürütülmüştür. Çeşitlerin büyüme ve verim performansları lokasyonlara göre önemli derecede farklılık göstermiştir. Buna göre; Kaymaklı lokasyonunda en yüksek yumru verimi Banba genotipinden (79,1 t/ha), Reyhanlı lokasyonunda ise en yüksek yumru verimini Chipka genotipinden (41,7 t/ha) elde etmişlerdir.

Bu çalışma ile patates yetiştiriciliği açısından Bingöl bölgesi için öncelikle verim ve kalite açısından üstün özelliklere sahip çeşit veya çeşitlerin belirlenmesi ve bölgede patates üretiminin daha etkili ve yaygın hale getirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışma 2016 yılındabingöl il merkezine 17 km, Genç ilçesine 8 km mesafede bulunan Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma uygulama Merkezi deneme alanında yürütülmüştür. Denemede materyal olarak Melody, Estrella, Granola, Blondine, Madeleine, Agria, Aurea, Alegria çeşitleri kullanılmıştır.

Deneme alanından 0-30 cm derinliğinden alınan toprak örneğinden deneme alanının; tınlı (orta bünyeli), pH'sı 6,37 (hafif asidik), tuz içeriği %0,0315 (tuzsuz), organik madde % 1,905 (az) ve kireç %0,36 (az) ayrıca P₂O₅ miktarı 7,91 kg/da (yeterli), K₂O 24,51 (az) olduğu belirlenmiştir. Anonim [13]. Tablo 1'de Bingöl iline ait denemenin yapıldığı yıldıki iklim verileri verilmiştir.

Deneme, tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak kurulup, yürütülmüştür. Dikimler, lister ile açılmış karıkların içine, 9 Mayıs 2016'da uzunluğu 5 m, sıra arası 70 cm, sıra üzeri 25 cm olan ve 4 sıradan oluşan, 5,0 x 2,8 = 14 m²lik parsellere elle yapılmıştır. Deneme arazisi 2015 yılının sonbahar ayında 25-30 cm derinlikte sürülmüş olup, dikimden 1 hafta önce ikinci toprak işleme aletleriyle ikileme ve üçleme yapılmış, son toprak işlemeden

önce dekara saf olarak 60 kg süper N+P+K kompoze düşecek şekilde taban gübresi uygulanmış ve toprağa karıştırılmıştır. Dikimler lister çapası ile açılan karıklara el ile yapılmıştır. Sulamalar bitkilerin ve toprağın fenotipik olarak gözlemlenmesi sonucunda ihtiyaç duyuldukları damlama sulama yöntemi ile yapılmıştır. Bununla birlikte 2 kez el çapası ve boğaz doldurma yapılmıştır. Üst gübre olarak dekara 15 kg saf N olarak Üre ve AN gübresi ilk ve ikinci çapaların ardından uygulanmıştır. Dikimler yapıldıktan sonra toprağın nem durumuna göre can suyu verilmiştir. Bitkilerin hasadı çeşitlerin erkenci-geççi özelliklerinden dolayı Eylül ayı içerisinde muhtelif günlerde yarı otomatik hasat makinesi ile yapılmıştır. Hasatta parsellerin tamamı hasat edilerek verimler hesaplanmıştır.

Tablo 1. Bingöl iline ait 2016 yılı meteorolojik verileri [14]

Aylar	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)	Minimum Sıcaklık (°C)	Toplam Yağış (mm)	Nispi Nem (%)
Ocak	1,0	-2,8	-5,9	256,8	75,3
Şubat	7,5	2,4	-1,3	113,0	73,7
Mart	12,9	7,0	2,4	131,0	60,4
Nisan	21,3	13,9	7,3	46,8	48,4
Mayıs	23,4	16,3	10,1	66,2	57,4
Haziran	29,4	22,2	15,4	34,4	43,6
Temmuz	34,6	26,9	19,6	7,0	33,4
Ağustos	36,6	28,0	20,2	-	28
Eylül	27,8	19,9	13,2	30,0	40,3
Ekim	23,4	15,2	8,4	3,4	43,0
Kasım	13,8	6,4	0,7	40,0	47,8
Aralık	2,2	-2,2	-5,3	199,7	73,3
Top./Ort.					

Denemenin yürütüldüğü süre içerisinde, aşağıdaki özellikler, belirtilen yöntemler uyarınca incelenmiştir.

Bitki Boyu (cm): Her parselin hasat alanı içerisindeki 10 bitkinin, toprak seviyesinden tepe tomurcuğuna kadar olan uzunlukları ölçülmüştür.

Ocak Başına Sap Sayısı (adet/ocak): Her parselinin hasat alanı içerisindeki 10 Ocakta, toprak üstü sap sayıları

belirlenmiş ve ortalama ocak başına sap sayısı değerleri hesaplanmıştır.

Ocak Başına Yumru Sayısı (adet/ocak): Yaprak alanı ölçümü amacıyla sökülen ocaklardaki yumru sayıları sayılarak bulunmuştur.

Ocak Başına Yumru Verimi (gr/ocak): Yaprak alanı ölçümü amacıyla sökülen ocaklardaki yumrular tartılarak hesaplanmıştır.

Büyük Yumru Oranı (%): Her parselden elde edilen yumrular içerisinde, çapı 50 mm'den büyük olanlar ayrılarak tartılmış ve parsel verimine oranlanarak bulunmuştur [15].

Orta Yumru Oranı (%): Her parselden elde edilen yumrular içerisinde, çapı 35-50 mm arasında olan yumrular ayrılarak tartılmış ve parsel verimine oranlanarak bulunmuştur [15].

Küçük Yumru Oranı (%): Her parselden elde edilen yumrular içerisinde, çapı 15-35 mm arasında olan yumrular tartılmış ve parsel verimine oranlanarak bulunmuştur.

Tek Yumru Ağırlığı (gr): Her uygulama parseli için bulunan ortalama ocak başına yumru verimlerinin, ocak başına yumru sayısına bölünmesi suretiyle hesaplanmıştır.

Dekara Yumru Verim (kg/da): Belirli bir hasat alanına sahip olan parsellerden elde edilen yumru verimleri kullanılarak, dekara yumru verimleri kg olarak hesaplanmıştır.

İncelenen her bir özellik için elde edilen veriler tesadüf blokları deneme desenine göre Jump istatistik programı ile analiz edilmiş, ortalamalar L.S.D %5 önem seviyesine göre gruplandırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 2'nin incelenmesinden görüleceği üzere yapılan araştırma sonucunda, en yüksek bitki boyu 64,33 cm ile Blondine çeşidinden elde edilirken en düşük bitki boyu 38,23 cm ile Granola çeşidinden elde edilmiş ve bitki boyu açısından çeşitler istatistiki açıdan farklı 6 grup oluşturmuştur.

Tablo 2. 2016 Yılında Farklı Patates Çeşitlerinden Elde Edilen Bitki Boyu, OBSS, OBYS, BYO, KYO, OYO, OBYV, TYA ve Dekara Yumru Verimi Ortalamaları ve Oluşan Gruplar

ÇEŞİT	Bitki boyu (cm)	OBSS (adet/ocak)	OBYS (adet/ocak)	BYO oranı (%)	OYO (%)	KYO (%)	OBYV (adet/ocak)	TYA (g)	Dekara yumru verimi (kg/da)
MELODY	50,33cd	3,20d	8,60ab	10,60d	40,72cd	48,21a	222,34bc	26,03bc	1333,04c
ESTRELLA	55,20bc	3,77cd	8,21bc	34,31a	44,12bc	21,25d	338,66a	41,31a	1943,64a
GRANOLA	38,23e	4,63bc	6,03cd	16,30c	47,76ab	34,75bc	175,19cd	29,22b	1064,14d
BLONDINE	64,33a	6,17a	10,71a	24,46b	51,89a	23,49d	342,70a	32,26b	1921,54a
MADELEINE	45,03d	4,43c	9,01ab	25,61b	44,31bc	29,80c	229,38b	25,56bc	1396,28c
AGRIA	61,17ab	5,60a	10,69a	23,19b	37,48d	38,44b	222,41bc	20,99c	1347,77c
AUREA	44,73d	5,37ab	4,50d	31,17a	45,59bc	21,70d	138,54d	32,07b	833,05d
ALEGRIA	51,10cd	5,37ab	10,19ab	16,14c	36,21d	46,77a	270,14b	26,69bc	1651,50b
L.S.D	6,49	0,92	2,30	4,28	5,46	5,73	50,27	6,96	233,67
D.K	7,22	10,81	15,43	10,74	7,15	9,89	11,84	13,58	9,29

Yine aynı tablodan Ocak başına sap sayısı sonuçlarına bakıldığında çeşitler istatistiki açıdan 6 farklı grup oluşturmuş ve en yüksek OBSS sırasıyla Agria ve Blondine çeşidinden 6,17 ad./ocak-5,60 ad./ocak elde edilirken en düşük OBSS ise 3,20 ad./ ocak ile Melody çeşidinden elde edilmiştir. Ocak başına yumru sayısı değerleri 4,50 ad./ocak ile 10,71 ad./ocak arasında değişirken en yüksek OBYS 10,71 ad./ocak ile Blondine ve 10,69 ad./ocak ile Agria çeşidinden elde edilirken en düşük OBYS ise 4,50 ad./ocak ile Aurea çeşidinden elde edilmiştir. elde edilen yumruların büyüklüklerine dikkat edildiğinde ise Estrella çeşidi %34,31 ile en fazla büyük yumru oluştururken Melody çeşidi %10,60 ile en az oranda büyük yumru meydana getirmiştir. KYO olarak veriler incelendiğinde ise sırası ile Melody ve Alegria çeşitleri %48,21-%46,77 ile en çok oranda küçük yumru oluştururken sırasıyla Estrella, Aurea ve Blondine çeşitleri %21,25, %21,70 ve %23,49 ile en az oranda küçük yumru oluşturmuşlardır. Blondine çeşidi % 51,89 ile en fazla oranda orta yumru oluştururken Alegria ve Agria çeşitleri ise sırasıyla %36,21- 37,48 ile en az oranda orta yumru oluşturmuşlardır. Tablo 2 incelendiğinde incelenen tüm özellikler açısından çeşitlerin farklı gruplar oluşturduğu görülmektedir. En fazla ocak başına yumru veriminin Blondine ve Estrella çeşitlerinden sırasıyla 342,70 ad./ocak, 338,66 ad./ocak elde edildiği görülmektedir. En düşük OBYS'nin ise 138,54 ile Aurea çeşidinden elde edildiği tespit edilmiş olduğu ve çeşitlerin 5 farklı grup oluşturduğu görülmektedir. Sonuçlar tek yumru ağırlığı olarak inceleyecek olursak en yüksek TYA'nın 41,31 g ile Estrella çeşidinden, en düşük TYA'nın ise 20,99 g ile Agria çeşidinden elde edildiği görülmektedir. Dekardan alınan yumru verimleri incelendiğinde ise çeşitlerin istatistiki açıdan 4 farklı grup oluşturduğu ve verimlerin 1943,64 kg/da ile 833,05 kg/da arasında değiştiği, en yüksek dekara yumru veriminin Estrella ve Blondine çeşidinden sırasıyla 1943,64 kg/da ile 1921,54 kg/da elde edildiği, en düşük dekara yumru veriminin ise 833,05 kg/da ile Aurea çeşidinden elde edildiği görülmektedir. Tablo 2'nin incelenmesinden de görüleceği gibi dekara yumru verimi ve incelenen diğer özelliklerin Türkiye genelinden düşük çıkması denemenin ekildiği arazi toprağının organik maddece zayıf, taşlı ve ağır yapılı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çeşitler arasındaki farklılıkların ise doğal olarak farklı ekolojide yetişmeleri ve farklı genetik yapılarla ve olgunlaşma gruplarına dâhil olmalarından kaynaklanmaktadır.

4. Sonuçlar

Bingöl ilinde yapılan bu araştırmayı ortaya çıkarmıştır ki, bölgede patates ekimi yapılacaksa Estrella ve Blondine çeşitleri tercih edilmelidir. Ayrıca patates tarımı açısından daha farklı çeşitler ile daha farklı lokasyonlarda denemeler yapılmaya devam edilmeli ve bu çalışmalardan elde edilecek sonuçlara göre tavsiyeler netleşmelidir. Eldeki bu sonuçlara göre Bingöl ilinde patates tarımı tatminkâr görünmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Arıoğlu, H., Nişasta ve Şeker Bitkiler, Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Genel Yayın No:188, Ders Kitapları No: 57, Adana, s.3-250, 1997.
- [2] Arıoğlu, H., Çalışkan M.E., Onaran H., Türkiye'de patates üretimi, sorunları ve çözüm önerileri. IV. Ulusal Patates Kongresi, 06-08 Eylül 2006, Bildiriler Kitabı, s:1-10, Niğde. 2006.
- [3] Onaran, H., Dünden bugüne patates çalışmaları, Türktob Dergisi 10: 30-35, 2014.

- [4] FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016.
- [5] Samancı, B., Özkaynak, E., Çetin, M.S., Antalya koşullarında turfanda patates yetiştiriciliğinde bazı çeşitlerin verim ve verim ile ilgili özelliklerinin belirlenmesi, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 16(1), 27-33, 2003.
- [6] Yıldırım, B., Tunçtürk, M., Çiftçi, C., Değişik dikim zamanlarının farklı patates (*Solanum tuberosum* L.) çeşitlerinde verim ve verim unsurları üzerine etkisi, Y.Y.Ü. Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi 15(1):1-9, 2005.
- [7] Öztürk, E., Polat, T., Kavurmacı, Z., Kara, K., Bazı Patates (*Solanum tuberosum* L.) çeşitlerinin Erzurum koşullarında yumru verimi ve verim unsurlarının belirlenmesi, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi 1 (1): 15-18, 2008.
- [8] Öcal, M., Farklı bölgelerden alınan patates tohumluklarının turfanda üretim koşullarındaki büyüme ve verim özelliklerinin karşılaştırılması, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), 2009.
- [9] Kavurmacı, Z., Kara, K., Öztürk, E., Polat, T., Farklı azot ve fosfor dozlarının patatesin (*Solanum tuberosum* L.) yumru verimleri üzerine etkileri, 9. Tarla Bitkileri Kongresi, Bursa, s. 852-856, 2011.
- [10] Karakuş, M., Hatipoğlu, H., Arslan, H., Rastgeldi, U., Şanlıurfa koşullarına uygun bazı patates (*Solanum tuberosum* L.) çeşitlerinin belirlenmesi, 9. Tarla Bitkileri Kongresi, Bursa, s. 1159-1162, 2011.
- [11] Şanlı, A., ve Kardoğan, T., Isparta ekolojik koşullarında farklı olgunlaşma grubuna giren bazı patates (*Solanum tuberosum* L.) çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 16-1, 33-41, 2012.
- [12] Çalışkan, M.E., Çalışkan, S., Demirel, U., Polgar, Z., Bazı patates çeşitlerinin ana ürün ve turfanda üretim koşullarındaki performanslarının karşılaştırılması, 10. Tarla Bitkileri Kongresi, Konya, s. 116-122, 2013.
- [13] Anonim, 2014. Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü Toprak Tahlil Laboratuvarı.
- [14] Anonim, Bingöl Meteoroloji 13. Bölge Müdürlüğü. 2016.
- [15] Günel, E., Erzurum ekolojik koşullarında farklı dikim ve hasat zamanlarının patatesin verimine bazı agronomik ve teknolojik karakterlerine etkileri üzerinde bir araştırma, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü (Doçentlik Tezi), Erzurum, 1976.



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Konvansiyonel ve otomatik meteoroloji istasyon verilerinden hesaplanan referans evapotranspirasyon değerlerinin kıyaslanması

Sebahattin KAYA*

Özet

Sulu tarımda bitki evapotranspirasyonunun (ETc) doğru ve güvenilir tahminleri, sulama ve su kaynaklarının planlanması ve yönetilmesi ve su kaynaklarının etkin kullanımı için önemlidir. ETc'nin tahmin edilmesindeki en yaygın yöntem, referans evapotranspirasyon (ETo) değerlerini bitki katsayısı (Kc) ile düzeltmektir. Bu yöntemde, referans parametreler ve agro-meteorolojik veriler kullanılarak standart bir yüzey için bir ETo hesaplanır. Daha sonra ETc'nin hesaplanması için, ETo uygun bitki katsayısı ile çarpılır. Meteorolojik verilerden ETo elde etmek için FAO Penman-Monteith (FAO PM) yöntemi standart yöntem olarak önerilmiştir. Evapotranspirasyon ve/veya referans evapotranspirasyonun hesaplanmasında kullanılan meteorolojik veriler konvansiyonel (sinoptik) veya otomatik istasyonlardan alınmaktadır. Konvansiyonel ve otomatik istasyonlarda kullanılan alet ve yöntemlerin farklılığından dolayı, elde edilen veriler de farklı olmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada, bir sinoptik ve bir otomatik istasyondan alınan sıcaklık ve bağıl nem verilerinin kullanılması ile elde edilen ETo değerlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Karşılaştırma kriterleri olarak (t) testi, kök ortalama karesel hata (RMSE) ve yüzde hata (%E) kullanılmıştır. İki farklı istasyondan elde edilen günlük ETo değerlerinin; (t) testine göre önemli derecede farklı olduğu ($p < 0,05$), RMSE değerinin kabul edilebilir hata sınırının altında ($0,23 \text{ mm gün}^{-1}$) ve %E değerinin % 9,42 olduğu anlaşılmıştır. Aylık ETo değerleri için ortalama %E değeri %9,39 ve sulama yapılan aylar için ortalama %E değeri % 4,39 olarak belirlenmiştir. Sulama sezonunda otomatik istasyondan elde edilen ETo değeri sinoptik istasyondan elde edilen değerden 25,9 mm daha az olmuştur. Bu nedenle, otomatik istasyondan elde edilen ETo değerinin kullanılmasının su tasarrufu açısından önemli olacağı anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Otomatik istasyon, referans evapotranspirasyon, sinoptik istasyon, sulama planlaması

Comparison of reference evapotranspiration values calculated from conventional and automatic meteorological stations data

Abstract

Accurate and consistent estimates of crop evapotranspiration (ETc) in irrigated agriculture are important for planning and managing irrigation and water resources and for using water resources efficiently. The most common procedure for estimating ETc is to adjust the reference evapotranspiration (ETo) values with the crop coefficient (Kc). This approach calculates ETo for a standard surface using reference parameters and agro-meteorological data. Then, it applies appropriate empirical crop coefficients for obtaining ETc. FAO Penman- Monteith (FAO-PM) method was recommended as the standard method to compute ETo from meteorological data. The meteorological data used to calculate evapotranspiration and/or reference evapotranspiration is obtained from conventional (synoptic) and automatic stations. Because of the differences in the instruments and methods used in conventional and automatic stations, the data from these stations is also different. Therefore, this research compares the ETo values determined by using temperature and relative humidity data from the synoptic station and the automatic station. The (t) test, root mean squared error (RMSE) and relative error (%E) were used as comparison criteria. It is understood that the daily ETo values obtained from two different stations are significantly different according to the (t) test ($p < 0,05$) and the RMSE value ($0,23 \text{ mm d}^{-1}$) is below the acceptable error limit and the % E value is 9.42%. The average % E value for the monthly ETo values was 9.39% and the average % E value for the irrigation season was 4.39%. The ETo value obtained from the automatic station during the irrigation season was 25.9 mm less than the value obtained from the synoptic station. For this reason, it has been understood that the use of ETo value obtained from automatic station will be important for saving water.

Keywords: Automatic station, reference evapotranspiration, synoptic station, irrigation scheduling

1. Giriş

Evapotranspirasyon (ET), toprak ve bitki yüzeylerinden olan buharlaşma ve bitkilerden olan terleme ile atmosfere

¹ Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, 12000 Bingöl, Türkiye sebahattinkaya@yahoo.com

*Sorumlu yazar E-posta: sebahattinkaya@yahoo.com

verilen su kayıplarıdır. ET miktarı, atmosferik su taleplerine ve su bulunduran yüzeylerin karakteristiklerine bağlıdır [1]. Sulu tarımda bitki evapotranspirasyonunun (ETc) doğru ve güvenilir tahminleri, sulama ve su kaynaklarının planlanması

ve yönetilmesi ve su kaynaklarının etkin kullanımı için önemlidir. Sulu tarımda ET'nin doğru olarak belirlenmesi, bitkisel üretimin optimize edilmesi, su dağıtımının planlanması, sulama planlaması, su veriminin arazi kullanımını değiştirme etkilerinin değerlendirilmesi, yüzey ve yeraltı suyu bozulmasını minimize etmek için en iyi yönetim uygulamalarının geliştirilmesi ve çevresel kalite üzerine yönetim uygulamalarının etkilerinin değerlendirilmesi için de önemlidir [2].

Evapotranspirasyona etki eden faktörler; iklim parametreleri, bitki karakteristikleri ve yönetim ve çevre koşullarıdır. Evapotranspirasyona etki eden başlıca iklim parametreleri ise radyasyon, hava sıcaklığı, nem ve rüzgâr hızıdır [3]. Arazide ET'nin doğru olarak ölçülmesinin zorluğundan dolayı, ET genellikle iklim verilerinden hesaplanır. Dolayısıyla meteorolojik verilerin doğruluğu ve güvenilirliği önemli olmaktadır.

ETc'nin tahmin edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem, referans evapotranspirasyon (ETo) değerlerini bitki katsayısı (Kc) ile düzeltmektir ($ETc = ETo \cdot Kc$). Kc, yaprak alanındaki değişimler, bitki yüksekliği, sulama yöntemi, bitki gelişim oranı, bitki dikim tarihi, yaprak alanı, kanopi direnci, albedo, toprak ve iklim şartları ve yönetim uygulamalarını temsil etmektedir [2]. Bu yöntemde, referans parametreler ve agro-meteorolojik veriler kullanılarak standart bir yüzey için bir referans ET hesaplanır. Daha sonra ETc'nin hesaplanması için ETo, Allen ve Ark. [3], Doorenbos ve Pruitt [4] ve Wright [5,6] tarafından verilmiş olan uygun bitki katsayıları ile çarpılır [7].

Meteorolojik verilerden bitki veya referans bitki evapotranspirasyonunu elde etmek için çok sayıda amprik veya yarı amprik eşitlik geliştirilmiştir. Birçok araştırmacı farklı lokasyonlar için bu eşitliklerin performansını analiz etmiştir. Sonuç olarak FAO Penman-Monteith yöntemi referans evapotranspirasyonun tanımlanması ve hesaplanması için standart yöntem olarak önerilmiştir [3].

Geleneksel olarak evapotranspirasyon ve/veya referans evapotranspirasyonun hesaplanmasında kullanılan meteorolojik veriler sinoptik istasyonlardan alınmaktadır [8]. Ancak, son zamanlarda otomatik meteoroloji istasyonlarının kullanımı da oldukça yaygınlaşmaktadır. Bu her iki istasyon tipinde de hava sıcaklığı ve bağıl nem başta olmak üzere solar radyasyon, rüzgâr hızı ve yönü, atmosfer basıncı ve toprak sıcaklığı ölçülmektedir [9].

Bir meteoroloji istasyonundan elde edilen veriler üzerine etkili olan en önemli faktörlerden bazıları, istasyon ile hâkim rüzgâr yönü arasındaki uzaklık (fetch), aradaki arazinin kuru veya sulu olması ve bu arazi üzerindeki bitki örtüsüdür. Diğer faktörler; hava istasyonlarında kullanılan aletlerin özellikleri ve konuşlandırılma şekilleri ve konuşlandırılma yükseklikleri ve ölçüm zamanlarıdır. Sıcaklık ve nem ölçüm aletlerinin bir siper içerisine yerleştirilip yerleştirilmemesi, siper şekilleri ve renkleri de veriler üzerine etkilidir. Konvansiyonel (sinoptik ve klimatolojik) meteoroloji istasyonlarında sıcaklık, gözlem siperi içerisinde bulunan termometrelerle, nemlilik ise psikrometreler ve higrometrelerle ölçülür. Özellikle son yıllarda yaygın olarak kullanılan otomatik meteoroloji istasyonlarında sıcaklık, alet etrafındaki nemin emilmediği (doğal havalandırılan) siperlerde veya sipersiz olarak sensörler (termistor veya termokapl) kullanılarak, nem ise dielektrik polimer bir film kullanılan modern higrometreler kullanılarak ölçülmektedir. Ayrıca, konvansiyonel ve otomatik hava istasyonlarında ölçüm için farklı zamanlar kullanılmaktadır [3, 10].

Konvansiyonel ve otomatik istasyonlarda kullanılan alet ve yöntemlerin farklılığından dolayı, bu araştırma, farklı istasyon tipinden alınan sıcaklık ve bağıl nem verilerinin referans evapotranspirasyona olan etkilerini belirlemek için yapılmıştır. Böylece, aynı havzada yer alan ve aralarında yaklaşık olarak 2000 m mesafe bulunan, kısmen sulanan bir

arazi üzerindeki sinoptik meteoroloji istasyonundan ve sulu bir arazi üzerine yerleştirilmiş olan otomatik meteoroloji istasyonundan alınan meteorolojik veriler kullanılarak elde edilmiş olan referans evapotranspirasyon değerleri karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu araştırma için Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) Iğdır Sinoptik Meteoroloji İstasyonu ve Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Iğdır Araştırma İstasyonu'nda konuşlandırılmış olan otomatik meteoroloji istasyonunda 1 Ocak 2002 ve 31 Ekim 2004 tarihleri arasında gözlenmiş olan veriler kullanılmıştır.

Iğdır Sinoptik Meteoroloji İstasyonu, söz konusu verilerin alındığı dönemde, Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan Iğdır Ovası'nda 39° 55' kuzey enleminde ve 44° 03' doğu boylamında ve Iğdır şehir merkezi bitişiğinde (denizden yüksekliği 858 m olarak) konuşlandırılmıştır [11]. Söz konusu istasyon zamanla yerleşim yeri içerisinde kaldığı için etrafı nispeten sulanan tarım arazileri ve binalarla çevrilidir. Otomatik meteoroloji istasyonu ise Iğdır şehir merkezi bitişiğinde, özellikle Haziran-Eylül döneminde yoğun olarak sulanan meyve bahçeleri arasında konuşlandırılmıştır. Söz konusu otomatik istasyonda sıcaklık ve nem verileri saatlik olarak ölçülmüş ve bir datalogger (Campbell Scientific 21X) vasıtasıyla saatlik olarak kaydedilmiştir.

2.2. Metot

ETo değerini hesaplamak için CROPWAT 8.0 sulama planlaması programı kullanılmıştır. CROPWAT Sulama Planlaması Programı, FAO Su Kaynakları Gelişimi ve Yönetimi Servisi tarafından geliştirilmiştir ve ilk olarak 1992'de (CROPWAT 5.7) olmak üzere farklı versiyonları yayınlanmıştır [12]. CROPWAT 8.0 sulama planlaması programında ETo değerinin hesaplanması için FAO Penman-Monteith (FAO PM) eşitliği kullanılmaktadır. FAO PM eşitliği hem fizyolojik hem de aerodinamik parametreleri içerdiği ve fiziksel olarak dayandırılmış olduğu çim ETo değerini çok yakın olarak tahmin ettiği için referans ürün evapotranspirasyonu için standart metot olarak önerilmektedir [3]. Söz konusu yöntemin çim evapotranspirasyonu için standardize edilmiş bir referans olarak küresel bir geçerliliğe sahip olduğu ispatlanmış ve hem Uluslararası Drenaj ve Sulama Komisyonu (ICID) tarafından hem de Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) tarafından tanınmıştır [13, 14]. FAO PM eşitliği aşağıda verilmiştir [3].

$$ET_o = \frac{0.408\Delta(R_n - G) + \gamma \left(\frac{900}{T + 273} \right) U_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34U_2)} \quad (1)$$

Burada; ETo, referans ürün evapotranspirasyonu (mm gün⁻¹); T, yerden 2 m yükseklikteki ortalama hava sıcaklığı (°C); Rn, bitki yüzeyindeki net radyasyon (MJ m⁻² gün⁻¹), G, toprak ısı akısı yoğunluğu (MJ m⁻² gün⁻¹); U₂ yerden 2 m yükseklikteki rüzgâr hızı (m s⁻¹); (e_s-e_a), havanın buhar basıncı açığı (VPD, kPa); e_s, doygun buhar basıncı (kPa); e_a, gerçek buhar basıncı (kPa); Δ, evaporasyon buhar basıncı eğrisinin eğimi (kPa °C⁻¹) ve γ, psikrometrik sabittir (kPa °C⁻¹).

CROPWAT 8.0 programı ile referans ürün evapotranspirasyonu (ETo) hesaplamak için maksimum sıcaklık, minimum sıcaklık veya ortalama sıcaklık, ortalama bağıl nem, ortalama rüzgâr hızı ve güneşlenme ETo; günlük, 10 günlük veya aylık olarak hesaplanabilmektedir.

Bu araştırmada, MGM İğdir Sinoptik İstasyonu'ndan alınan 1 Ocak 2002 ve 31 Ekim 2004 tarihleri arasındaki döneme ait günlük maksimum sıcaklık (Tmax), minimum sıcaklık (Tmin), ortalama bağıl nem (RHort), ortalama rüzgâr hızı (U₂) ve güneşlenme süreleri kullanılarak 1034 adet günlük ETo değeri hesaplanmıştır. İstasyonlar arası ölçüm zamanı farklılıklarını ortadan kaldırmak için, yukarıda bahsedilmiş olan otomatik meteoroloji istasyonunda aynı dönemde saatlik olarak kaydedilmiş sıcaklık ve bağıl nem değerleri sinoptik istasyon ölçüm zamanlarına göre değerlendirilerek günlük maksimum ve minimum sıcaklık ve ortalama bağıl nem değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sıcaklık ve nem değerleri ve sinoptik istasyondan alınan günlük ortalama rüzgâr hızı ve günlük güneşlenme süresi değerleri kullanılarak (otomatik istasyonda rüzgâr hızı ve güneşlenme ölçümleri yapılmadığı için) 1034 adet günlük ETo değeri hesaplanmıştır. Böylece, her iki istasyondan alınan verilerden elde edilen günlük ETo değerlerinin, sadece sıcaklık ve bağıl nem farklılıklarının etkilerini içermesi sağlanmıştır. İki farklı istasyon verilerinden elde edilen günlük ETo değerlerinin günlük ve aylık ortalamaları alınarak her iki istasyon için 365 adet günlük ortalama ve 12 adet aylık ortalama ETo değeri oluşturulmuştur. Söz konusu iki istasyonda gözlenmiş olan ve ETo hesaplamasında kullanılan günlük Tmax, Tmin, RHort değerleri ve bu değerlerden hesaplanan VPD değerlerinin aylık ortalamaları Şekil 1'de verilmiştir.

2.2.1. Değerlendirme Kriterleri

Yukarıda belirtildiği şekilde, her iki istasyondan elde edilen günlük ETo değerlerinin karşılaştırılması için (t testi), günlük ve aylık ortalama ETo değerlerinin karşılaştırılması için de kök ortalama karesel hata (RMSE) ve yüzde hata (%E) kriterleri kullanılmıştır. Ayrıca, iki farklı veri kaynağından elde edilmiş olan günlük ETo değerleri arasındaki farklarla, günlük maksimum ve minimum sıcaklık, bağıl nem ve buhar basıncı açığı arasındaki farkları ilişkilendirmek için çapraz korelasyon kullanılmıştır. RMSE ve %E'ye ait eşitlikler aşağıda verilmiştir [15].

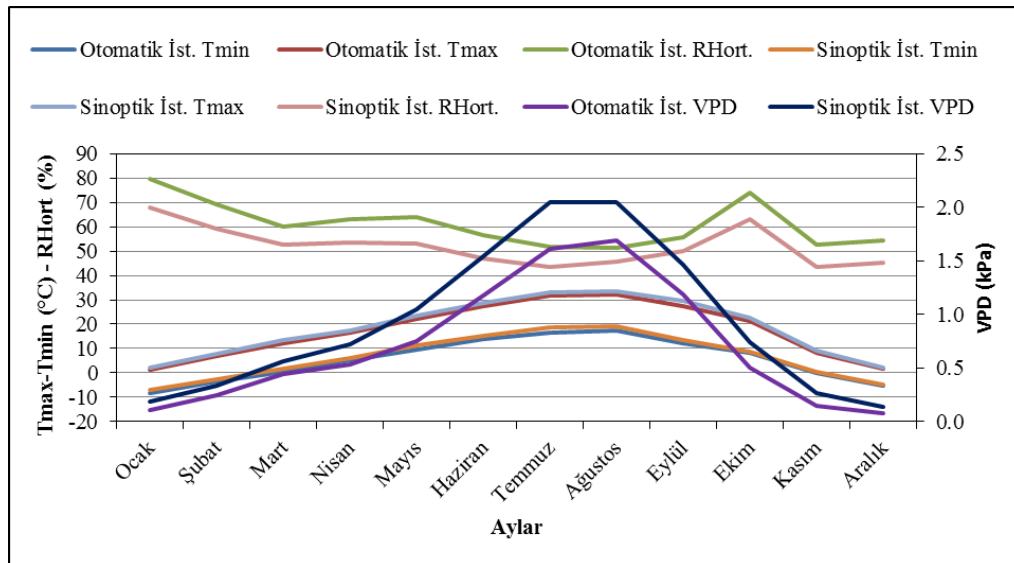
$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2 \right]^{0.5} \quad (2)$$

$$\%E = \frac{(P_i - O_i)}{O_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Eşitliklerde; P_i , sinoptik istasyon verilerinden elde edilen ETo değerlerini, O_i , otomatik istasyon verilerinden elde edilen ETo değerlerini ve N ise gözlem sayısını ifade etmektedir. RMSE ve %E değerlerinin 0'a yakın olması veriler arasında iyi bir uyumun olduğunu göstermektedir. RMSE'nin birimi ETo değerlerinin birimi ile aynı olup, %E birimsizdir.

3. Bulgular VE Tartışma

Günlük ETo değerleri dikkate alındığında, sinoptik istasyon verilerinden elde edilen değerlerin otomatik istasyon verilerinden elde edilen değerlerden yüksek olduğu anlaşılmıştır (değerler burada verilmemiştir). Yapılan (t) testi sonucu sinoptik ve otomatik istasyon verilerinden elde edilen günlük ETo değerlerinin önemli derecede farklı olduğu anlaşılmıştır (n=1034, p<0,05). Benzer olarak, Hess [8] tarafından yapılan araştırmada da saatlik ve günlük meteorolojik verilerden elde edilen ETo değerlerinin istatistiksel olarak önemli derecede farklı olduğu bulunmuştur. Ancak, bir başka karşılaştırma kriteri olan RMSE değerine göre günlük ortalama ETo değerleri arasındaki farkın kabul edilebilir sınırın altında olduğu anlaşılmıştır (RMSE=0,23 mm.gün⁻¹, n=365). Çünkü 0,5 mm gün⁻¹den küçük olan RMSE değerinin günlük Epan ve ETo değerleri için kabul edilebilir değer olduğu İrmak ve Haman [15] ve Gundekar ve Ark. [16] tarafından bildirilmiştir [17]. İstasyonlar arası günlük ETo farkları ile maksimum ve minimum sıcaklık, bağıl nem ve buhar basıncı açığı farkları arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılmış olan çapraz korelasyon değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1, istasyonlar arası ETo farklarıyla istasyonlar arası maksimum sıcaklık, bağıl nem ve buhar basıncı açığı farkları arasındaki korelasyon katsayılarının yüksek olduğunu, ETo farklarıyla minimum sıcaklık farkları arasındaki korelasyon katsayısının nispeten düşük olduğunu göstermektedir. Hess [8] tarafından yapılan çalışmada, saatlik ve günlük meteorolojik verilerden elde edilen ETo farkları ile hava sıcaklığı, bağıl nem ve buhar basıncı açığı arasındaki korelasyon katsayılarının bu araştırmada elde edilen değerlere yakın olduğu anlaşılmıştır. İki farklı istasyondan elde edilen günlük ortalama ETo değerleri arasındaki (%E) değeri ortalama olarak % 9,42 (n=365) olarak belirlenmiştir.

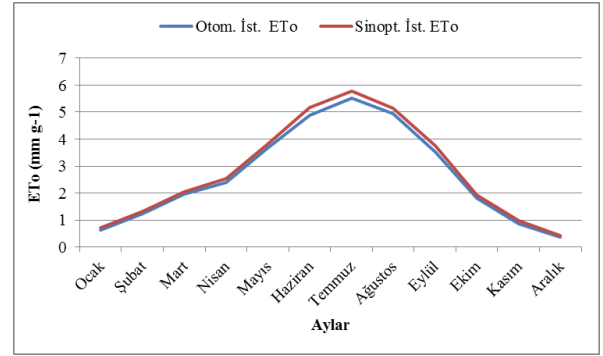


Şekil 1. Sinoptik ve otomatik istasyonlardan elde edilmiş olan bazı iklim parametrelerinin aylık ortalama değerleri
Çizelge 1. İstasyonlar arası günlük ETo farkları ve meteorolojik değişken farkları arasındaki çapraz korelasyon değerleri

Meteoroloji Değişkenler	Tmin (°C)	Tmax (°C)	RHort. (%)	VPD (kPa)	ETo (mm g ⁻¹)
Tmin (°C)	1				
Tmax (°C)	0,144753	1			
RHort. (%)	0,046334	-0,29446	1		
VPD (kPa)	-0,06687	0,713348	-0,51897	1	
ETo (mm g ⁻¹)	0,195428	0,623833	-0,52169	0,629583	1

Günlük ETo değerlerinden elde edilen aylık ortalama ve toplam ETo değerleri Şekil 2 ve Çizelge 2’de verilmiştir. Şekil 2 ve Çizelge 2, günlük değerlerde olduğu gibi sinoptik istasyon verilerinden elde edilen aylık ortalama ve toplam ETo değerlerinin, otomatik istasyon verilerinden elde edilen değerlerden yüksek olduğunu göstermektedir. İki farklı istasyondan elde edilen aylık ortalama ETo değerlerine ait RMSE değerinin kabul edilebilir sınır değerinin altında ve günlük ETo değerlerine ait RMSE değerinden düşük (0,18 mm gün⁻¹, n=12) olduğu anlaşılmıştır. Farklı istasyon aylık ortalama ETo değerleri arasındaki (%E) ortalama olarak % 9,39 olarak belirlenmiştir ve günlük değerler arasındaki yüzde hata değerinden düşük olduğu anlaşılmıştır. Sulama yapılan Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarındaki farklı istasyon aylık ortalama ve toplam ETo değerleri arasındaki farklılık diğer aylara göre yüksek olmasına rağmen, söz konusu aylara ait (%E) değerlerinin, diğer ayların (%E) değerlerinden düşük olduğu Şekil 2 ve Çizelge 2’den anlaşılmaktadır. Bu durum, otomatik istasyon ETo değerlerinin, sinoptik istasyon ETo değerlerine bölünmesiyle elde edilen oransal değerlerin sulama yapılan aylarda diğer aylara göre yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Benzer olarak, Allen ve Ark. [18], standart olarak yerleştirilmemiş meteoroloji istasyonlarından alınan veriler kullanılarak elde edilen referans evapotranspirasyon değerlerinin, kısmi olarak sulanmış arazi üzerine yerleştirilmiş meteoroloji istasyonunda elde edilen değerlerden bir sulama sezonunda %17 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir [19]. Ayrıca, Brown ve Russel [20], hava istasyonunun çevresindeki yüzey karakteristiklerinin ETo miktarını %20 kadar etkileyebileceğini belirtmişlerdir. Her iki istasyondan elde edilmiş buhar basıncı açığı (VPD) farkının Nisan-Eylül

döneminde diğer aylara göre daha fazla olduğu Şekil 1’den anlaşılmaktadır ki bu durum söz konusu dönemde ETo farklarının fazla olmasına neden olmuştur. Çizelge 1, VPD’nin diğer iklim elemanlarına göre ETo farklarıyla daha iyi bir ilişkiye sahip olduğunu göstermektedir ki bu durum Hess [8] tarafından da belirtilmiştir. Araştırmalar, anlık dalgalanmalara karşı otomatik meteoroloji istasyonlarında kullanılan sensörlerin konvansiyonel istasyonlardakilerden daha duyarlı olduğunu ve dolayısıyla konvansiyonel ve otomatik istasyon ölçümleri arasındaki farkları artıran dalgalanmalara neden olabileceğini göstermiştir. Özellikle bu iki farklı istasyondan elde edilen nem ve rüzgâr hızı verilerinin farklı olduğu, sıcaklık ve yağış için önemli farklılık olmadığı belirtilmiştir [21]. Bu durum Şekil 1’de de açıkça görülmektedir ve ETo değerlerine de yansımıştır.



Şekil 2. Otomatik ve sinoptik istasyonlardan elde edilen aylık ortalama ETo değerleri

Çizelge 2. Aylık ETo ve %E değerleri

Aylar	Otomatik İstasyon ETo (mm)	Sinoptik İstasyon ETo (mm)	Farklar (mm)	%E
Ocak	16,2	19,0	2,8	17,27
Şubat	30,3	34,2	3,9	12,82
Mart	59,2	63,9	4,7	7,82
Nisan	80,1	85,7	5,6	7,00
Mayıs	119,4	127,3	7,9	6,61
Haziran	153,4	161,7	8,3	5,45
Temmuz	172,9	181,0	8,1	4,67
Ağustos	157,4	162,1	4,7	2,95
Eylül	105,6	110,4	4,8	4,54
Ekim	57,2	60,8	3,6	6,39
Kasım	25,2	28,9	3,7	14,55
Aralık	13,9	17,0	3,1	22,59
Aylık Ort.	-	-	-	9,39
Sulama Sezonu Topl.	589,3*	615,2*	25,9	4,39
Yıllık Toplam	990,9	1052,0	61,1	6,17

*Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül ayları toplamı

Her iki istasyona göre de en yüksek aylık ETo değerleri Temmuz ayında, en düşük değerler ise Aralık ayında elde edilmiştir. En düşük aylık %E değeri Ağustos ayında (%2,95) elde edilirken, en yüksek %E değeri Aralık ayında (%22,59) elde edilmiştir. Sulama yapılan aylarda sinoptik istasyondan elde edilen ETo değerinin otomatik istasyondan elde edilen ETo değerinden 25,9 mm fazla olduğu Çizelge 2'den anlaşılmaktadır. Söz konusu bu verilerin alındığı İğdir Ovası'nda sulama sezonunun 4 ay olduğu dikkate alındığında 25,9 mm'lik farkın bir sulama uygulamasında verilmesi gereken sulama suyu miktarından dahi az olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuca benzer olarak Hess [22], otomatik hava istasyonundan elde edilen verilerin kullanılmasının sulama zamanlaması üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu belirtmiştir. Yıllık toplam ETo değerleri dikkate alındığında %E değeri 6,17 olarak belirlenmiştir. ETo değerlerinin yüksek olduğu aylardaki %E değerleri diğer aylara göre düşük olduğu için yıllık %E değeri aylık ortalama %E değerinden düşük olmuştur. Benzer sonuçlar Irmak ve Haman [15] tarafından da bulunmuştur.

4. Sonuçlar

Bu araştırmadan elde edilen bulgular, sinoptik istasyondan elde edilen günlük ETo değerlerinin otomatik istasyondan elde edilen değerlerden yüksek ve farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermektedir. Ancak, RMSE değerleri dikkate alındığında farklılığın kabul edilebilir sınırın altında olduğu anlaşılmaktadır. Sinoptik ve otomatik istasyonlardan elde edilen ETo değerleri arasındaki farklılıklar, her iki istasyonda ölçülmüş olan buhar basıncı açığı, maksimum sıcaklık ve minimum sıcaklık farklılıklarından kaynaklanmıştır. Her iki istasyondan elde edilen aylık ETo değerleri arasındaki farklar (miktar olarak) Nisan –Eylül döneminde diğer aylara göre daha yüksek olmuştur. Bu durum, özellikle söz konusu dönemdeki buhar basıncı açığının diğer aylara göre yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Sulama yapılan aylardaki ETo farkının (25,9 mm), su kullanım etkinliği ve su tasarrufu yönünden önemli olduğu ve dolayısıyla otomatik istasyon verilerinin var olması durumunda sulama planlamasında kullanılmalarının daha yararlı olacağı anlaşılmıştır.

Kaynaklar

- [1] Rojas J.P., Sheffield R.E., Evaluation of the reference evapotranspiration methods as compared with the ASCE-EWRI Penman-Monteith equation using limited water data in Northeast Louisiana, *J. Irrig. Drain Eng.*, 132(6), 285-292, 2013.
- [2] Irmak S., Payero J.O., Martin D.L., Irmak A. Howel T.A., Sensitivity analyses and sensitivity coefficients of standardized daily ASCE-Penman- Monteith equation, *J. Irrig. Drain Eng.*, 564-578, 2006.
- [3] Allen R.G., Pereira R.S., Raes D., Smith M. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper, 56, Rome, Italy, 1998.
- [4] Doorenbos J., Pruitt W.O., Crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper, 24, Rome, Italy, 1992.
- [5] Wright J.L., Crop coefficients for estimates of crop evapotranspiration, *Irrigation Scheduling for Water and Energy Conservation in the 80's*, American Soc. Agric. Eng., 18-26, 1981.
- [6] Wright J.L., New evapotranspiration crop coefficients. *Journal of Irrig. and Drain. Division, ASCE*, 108 (IR2), 57-74, 1982.
- [7] Hupet F., Vanclooster M., Effect of the sampling

- frequency of meteorological variables on the estimation of the reference evapotranspiration, *J. of Hydrology*, 243, 192-204, 2001.
- [8] Hess T.M., A comparison between evapotranspiration calculated from an automatic weather station and conventional weather data- implication for irrigation scheduling in the UK, In. C.R. Camp, E.J. Sadler, R.E. Yoder (Eds): Proc. The Int. Conf. on Evapotranspiration and Irrig. Scheduling, San Antonio, Texas, pp. 516-521,1996.
- [9] Dusek D.A., Howell T.A., Effects of instrument shelters on air temperature and humidity measurements, In. C.R. Camp, E.J. Sadler, R.E. Yoder (Eds): Proc. The Int. Conf. on Evapotranspiration and Irrig. Scheduling, San Antonio, Texas, pp. 491-496,1996.
- [10] Kaya S., Evren S., Daşçı E., Bakır H., Adıgüzel M.C. ,” Konvansiyonel ve otomatik istasyonlardan elde edilen meteorolojik verilerin kıyaslanması. 12. Kültürteknik Kongresi Bildirileri Kitabı, Tekirdağ, pp. 386-391, 2014.
- [11] Anonim. Türkiye'deki meteoroloji istasyonlarının konumları, <http://www.tumas.mgm.gov.tr>, Erişim Tarihi:26.12.2013.
- [12] Anonim, http://www.fao.org/nr/water/infores_databases_crowp_at.html, Erişim Tarihi :28.04.2010.
- [13] Jensen M.E., Burman R.D., Allen R.G., Evapotranspiration and irrigation Water Requirements, ASCE Manuals and Reports on Engineering Practices, 70, ASCE, New York, USA, 1990.
- [14] Smith M. , Allen R., Pereira L., Revised FAO methodology for crop water requirements, In. C.R. Camp, E.J. Sadler, R.E. Yoder (Eds): Proc. The Int. Conf. on Evapotranspiration and Irrig. Scheduling, San Antonio, Texas, pp. 116-123,1996.
- [15] Irmak S., Haman D.Z., Evaluation of five methods for estimating class a pan evaporation in a humid climate”, *Hort Technology*, 13(3), 500-508, 2003.
- [16] Gundekar H.G., Khodke U. M., Sarkar S, Rai R.K., Evaluation of pan coefficient for reference crop evapotranspiration for semi-arid region, *Irrig. Sci.* 169-175, 2008.
- [17] Kaya S., Estimation of class A pan evaporation using artificial neural networks, *J. of Agric. Faculty of Uludag Univ.*, 30(Special Issue), 348-356, 2016.
- [18] Allen R.G., Brockway C.E., Wright J.L., Weather station siting and consumptive use estimates, *J. of Water Res. Plan. and Managm.*, 109(2):134-147, 1983.
- [19] Ley T. W., Allen R.G., Hill R.W., Weather station siting effects on reference evapotranspiration In. C.R. Camp, E.J. Sadler, R.E. Yoder (Eds): Proc. The Int. Conf. on Evapotranspiration and Irrig. Scheduling, San Antonio, Texas, pp. 727-734. 1996.
- [20] Brown P., Russel B., Siting and maintenance of weather stations, The University of Arizona, College of Agriculture and Life Sciences, Turf Irrigation Management Series, III,1-5, 2011
- [21] Pinto, H.S., Pellegrino, G.Q., Fonseca, D.B., Coral, G., Caramori, P.H., De Avila, A.M.H., Comparison Between Daily Meteorological Data Collected By Automatic And Conventional Stations, http://www.cepagri.unicamp.br/producao/trabalhos-em-anais-de-eventos/2006/39_Oral.pdf/view.html, Erişim Tarihi: 05.10.2017
- [22] Hess T.M., Evapotranspiration estimates for water balance scheduling in the UK, *Irrigation News*, 25: 31-36.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Elazığ İli merkeze bağlı Hal Köyü merasında yer alan korunan ve otlatılan alanların verim, otlatma kapasitesi ve mera kalite derecesi açısından değerlendirilmesi

Halil KARAN*¹, Mehmet BAŞBAĞ²

Özet

Bu araştırma; 2014-2015 yıllarında, Elazığ Merkezine bağlı Hal Köyü merasında korunan ve otlatılan iki farklı alanın verim, otlatma kapasitesi ve mera kalite derecesini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Araştırmada, yeşil ot verimi, kuru ot verimi, otlatma kapasitesi ve meranın kalite derecesi incelenmiştir. İki yıllık ortalama sonuçlara göre; korunan alanda yeşil ot verimi 413,50 kg/da, kuru ot verimi 141,94 kg/da, otlatma kapasitesi 37,85 BBHB, 1 BBHB için gerekli olan mera alanı 36,80 da ve mera kalite derecesi 3,37 olarak elde edilirken, otlatılan alanda ise yeşil ot verimi 294,35 kg/da, kuru ot verimi 105,17 kg/da, otlatma kapasitesi 28,05 BBHB, 1 BBHB için gerekli olan mera alanı 49,21 da ve mera kalite derecesi 3,45 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korunan, otlatılan, mera, verim, otlatma kapasitesi, kalite derecesi

Non-grazed and grazed areas yield, grazing capacity and pasture quality score, in the pasture of Hal Village, Elazig Center

Abstract

This study was carried out in order to determine the yield, grazing capacity and pasture quality score of two different areas (non-grazed and grazed) in the pasture of Hal village, Elazig center in 2014-2015. In the study, green herbage yield, hay yield, grazing capacity and pasture quality score were investigated. According to average results of two years; in the non-grazing area, green herbage yield was 413.50 kg da⁻¹, hay yield was 141.94 kg da⁻¹, grazing capacity was 37.85 AU (animal unit), pasture area required for one AU was 36.80 da and pasture quality score was 3.37, however green herbage yield was 294.35 kg da⁻¹ in the grazing area, the hay yield of pasture was 105.17 kg da⁻¹, the grazing capacity was 28.05 AU, the area of pasture required for one AU was 49.21 da and the quality score of pasture was 3.45.

Keywords: Non-grazed, grazed, pasture, yield, grazing capacity, quality score

1. Giriş

Ülkelerin en önemli doğal kaynaklarından birisi olan çayır-mera alanları yalnızca tarımsal alanda değil, ekonomik alanda da önemli role sahiptir [1]. Çayır ve meralar; üzerinde birçok bitki familyasına sahip olup, hayvanların ihtiyaç duyduğu kaba yemin en ucuz sağlandığı alanlardır. Ülkemizde 13,2 milyon ha alana sahip çayır-mera alanlarımız, sağladıkları 837 bin ton ham protein ve 6 milyon ton nişasta değeriyle hayvan beslenmesinde önemli besin kaynaklarını oluşturmaktadır [2]. Ancak, ülkemizdeki çayır ve mera alanları, amanjman ilkelerine uyulmadan yıllarca yapılan zamansız ve aşırı otlamalar sonucunda büyük çoğunluğu verim ve ot kalitelerini önemli ölçüde

kaybetmişlerdir. Bu alanlardaki değerli yem bitkilerinin yerini, yabancı ot niteliğindeki düşük kaliteli bitki türleri almıştır [3]. Özellikle eğimli mera alanlarında erozyonun etkisi günümüzde artarak devam etmektedir.

Kontrolsüz otlatma, bitki topluluklarına, münferit bitkilere, toprak ve ekosisteme zarar vermenin yanında, bitkilerin karbonhidrat rezervlerini azaltır, kök sistemini zayıflatır, bunun sonucunda bitki ölür ve yem bitkileri yerini istenmeyen bitki türleriyle değiştirir [4]. Bilindiği gibi merada bulunan yemlerin özellikle baklagil, buğdaygil ve hayvanların isteyerek tükettiği diğer familya bitkilerinin yoğunluğu kaliteyi direk olarak etkilemektedir. Aşırı ve zamansız yapılan otlamalar hayvanların istemediği yem bitkilerinde artışa ve dolayısıyla meraların kalite derecelerinde düşmelere neden olmaktadır. Bir ıslah çalışması yapılması düşünüldüğünde meranın bu durumu dikkate alınmalıdır. Meraların yeşil olduğu dönemlerde ek yemlemenin olumlu bir etkisi bulunmadığı [5] dikkate

¹ Firat Üniversitesi Sivrice MYO. Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 23119 Elazığ, Türkiye

² Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, 21280 Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: hkaran@firat.edu.tr

alındığında meraların öneminin ne kadar büyük olduğu görülmektedir. Meralar sürekli olarak aynı sayıda hayvanla otlatmanın yapılmasının sakıncalı bir durum yaratabileceği, bu nedenle otlatmanın yapılmaya başlayacağı dönemle birlikte, ne kadar hayvanla otlatmanın yapılmasının bilinmesi gerekir. Bu çalışma ile korunan ve otlatılan meraların verim durumları, otlatma kapasiteleri ve mera kalite dereceleri belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu araştırma; Elazığ il merkezine bağlı Hal Köyü merasında 2014 ve 2015 yılları Mayıs ayında yürütülmüştür. Elazığ ilinin iklim verilerine bakıldığında; uzun yıllar aylık ortalama sıcaklığı 13,01 °C, toplam yağış miktarı 408,7 mm ve ortalama nispi nem değeri ise %54 olmuştur. Araştırmanın yürütüldüğü 2014 yılında ortalama sıcaklık 15,1 °C, toplam yağış 445,9 mm ve ortalama nispi nem %51,1 iken, 2015 yılında ise ortalama sıcaklık 14,1 °C, toplam yağış 499,7 mm ve ortalama nispi nem %54,0 olarak gerçekleşmiştir [6].

Araştırılan mera alanlarından 0-30 cm derinlikten alınan toprak numunelerinin analizi Elazığ İl Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Toprak Analiz Laboratuvarında yapılmıştır. Analiz sonuçları Karaman ve Brohi ile Karaman'a göre değerlendirdiğimizde [7,8] korunan ve otlatılan alanların her ikisinin toprakları hafif tuzlu, kuvvetli alkali, fosfor seviyesi az, potasyum seviyeleri yeterli olduğu, kireç içerikleri bakımından korunan alanın orta, otlatılan alanın çok fazla, organik madde içeriği bakımından korunan alanın orta, otlatılan alanın ise yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir.

2.1. Meralarda incelenen özellikler

2.1.1. Yeşil Ot Verimi (kg/da)

Her bir hatta 25 metrede bir olmak üzere 2 farklı yerden 33x33 cm²'lik çerçeve içerisinde kalan bitkiler toprak seviyesinden biçilmiştir. Korunan ve otlatılan alanda toplamda 40 alanda biçim yapılmıştır. Her hat için biçilen 2 birim alanın ortalaması alınmıştır. Biçilen otlar arazide şarjlı hassas terazi ile tartılmış ve dekara yeşil ot verimi hesaplanmıştır.

$$\text{Yeşil Ot Verimi} = A \text{ (g)} \times 1000 \text{ (m}^2\text{)} / 0,10 \text{ (m}^2\text{)} \quad (1)$$

Burada A, 33x33 çerçevede biçilen otun g olarak ağırlığı, 1000, m²'yi dekara çevirme birimi ve 0,10 ise çerçevenin alanıdır (33x33=1,089 cm²=0,10 m²). Bu formülle g/da olarak bulunan sonuç, daha sonra 1000'e bölünerek, dekarda kg olarak yeşil ot verimi hesaplanmıştır.

2.1.2. Kuru Ot Verimi (kg/da)

Yeşil ot verimi için 33 x 33 cm²'lik alandan elde edilen ve tartılan bitki örnekleri gölgelemesi yapılan sera ortamında yaklaşık 7 gün kurutulduktan sonra tartımları yapılmıştır. Her hattan elde edilen kuru ot verimlerinin ortalaması kg/da'a dönüştürülerek ortalama kuru ot verimi olarak hesaplanmıştır. Yeşil ot verimi için yukarıda uygulanan formülün aynısı kuru ot verimi için de uygulanmıştır.

2.1.3. Otlatma Kapasitesi (BBHB)

Otlatma kapasitesi, ülkemizde yaygın olarak kullanılan aşağıdaki eşitliğe [9-11] göre hesaplanmıştır.

$$\text{Otlatma Kapasitesi} = \frac{\text{Mera Alanı (da)} \times \text{Mera Verimi (kg/da)} \times \text{Faydalanılabilir Yem Oranı(\%)}}{1 \text{ Hayvanın 1 Günlük Yem Tük. (kg)} \times \text{Otlatma Günü Sayısı}} \quad (2)$$

Bir büyükbaş hayvan birimi (BBHB) için, bir otlatma mevsiminde gereksinim duyulan mera alanı ise Bakır [12] tarafından açıklanan aşağıdaki 3 nolu eşitlikten faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$1 \text{ BBHB için Gerekli Mera Alanı (da)} = \frac{\text{Otlatma Günü Sayısı (gün)} \times 1 \text{ BBHB'nin 1 günlük Kuru Ot Gereksinimi (kg)}}{\text{Mera Verimi (kg/da)} \times \text{Faydalanılabilir Yem Oranı (\%)}}$$

Kalite Derecesine Göre Mera Durumu:

İncelenen meraların mera kalite derecesi (MKD), her bir merada rastlanılan bitki türlerinin botanik kompozisyondaki oranları ve kalite puanları kullanılarak Gökkuş ve ark. [13] tarafından açıklanan formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{MKD} : (\Sigma R \times KP) / 100 \quad (4)$$

Burada MKD, mera kalite derecesini, R, türün botanik kompozisyondaki oranını ve KP ise kalite puanını ifade etmektedir. Her bir mera için hesaplanan MKD değeri dikkate alınarak, yine aynı yazar tarafından verilen mera durum skalasından (0-2=Çok zayıf, 2-4=Zayıf, 4-6=Orta, 6-8=İyi, 8-10=Çok iyi) yararlanılarak söz konusu meraların durumu belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. 2014-2015 korunan ve otlatılan alanların mera kalite derece değerleri (MKD)

Türler	Korunan Alan					Otlatılan Alan				
	BK (%)		DS	MKD		BK (%)		DS	MKD	
	2014	2015		2014	2015	2014	2015		2014	2015
<i>Adonis annua</i>	0,48		0	0		0,21		0	0,000	
<i>Adonis flammea</i>		0,48	1		0,005					
<i>Aegilops neglecta</i>	7,25	22,06	2	0,145	0,441	9,67	15,55	2	0,193	0,311
<i>Alkanna megacarpa</i>		0,12	2		0,002		0,24	2		0,005
<i>Alyssum desertorum</i>	2,42		1	0,024						
<i>Andrachne telephioides</i>	0,48		1	0,005			0,12	1		0,001
<i>Anthriscus nemorosa</i>		0,12	2		0,002					
<i>Arenaria serpyllifolia</i>		12,61	2		0,252		1,58	2		0,032
<i>Asperula arvensis</i>		1,70	1		0,017					
<i>Asperula arvensis</i>							1,46	1		0,015
<i>Asperula glomerata</i>							0,49	2		0,010
<i>Asphodelina sp.</i>						0,21		0	0,000	
<i>Asphodeline damascena</i>	0,48		0	0,000			1,71	0		0,000
<i>Astragalus campylosema</i>		0,97	2		0,019					

Çizelge 1 (Devamı): 2014-2015 korunan ve otlatılan alanların mera kalite derece değerleri (MKD)

Türler	Korunan Alan					Otlatılan Alan				
	BK (%)		DS	MKD		BK (%)		DS	MKD	
	2014	2015		2014	2015	2014	2015		2014	2015
<i>Astragalus lamarckii</i>								6		0,087
<i>Astragalus sp.</i>	0,48		2	0,010		1,03		2	0,021	
<i>Avena sterilis</i>	0,24	0,16	3	0,007	0,005	4,94	1,22	3	0,148	0,024
<i>Bromus hordeaceus</i>						0,41		3	0,012	
<i>Bromus sterilis</i>		0,36	2		0,007		0,61	2		0,012
<i>Buglossoides tenuiflora</i>		0,12	1		0,001					
<i>Bupleurum gerardii</i>		0,12	1		0,001					
<i>Chardinia orientalis</i>	0,24		2	0,005						
<i>Chrysopogon gryllus</i>	4,11	0,24	7	0,287	0,017	3,09	1,94	7	0,216	0,136
<i>Cicer pinnatifidum</i>		0,12	6		0,007					
<i>Cichorium intybus</i>							0,12	2		0,002
<i>Convolvulus calvertii</i>	0,24	0,48	3	0,007	0,015					
<i>Crepis alpina</i>		0,97	3		0,029					
<i>Crepis foetida</i>		1,09	3		0,033		3,52	3		0,106
<i>Crepis sancta</i>		0,36	3		0,011					
<i>Crepis sp</i>	0,24		3	0,007						
<i>Crucianella angustifolia</i>	0,97	0,12	1	0,010	0,001					
<i>Crupina crupinastrum</i>						0,41		1	0,004	
<i>Cynodon dactylon</i>	0,48		5	0,024		2,26		5	0,113	
<i>Dactylis glomerata</i>							0,73	7		0,052
<i>Dianthus sp</i>						0,41		2	0,008	
<i>Echinaria capitata</i>							0,36	2		0,007
<i>Echinops orientalis</i>		0,12	1		0,001	0,21	0,12	1	0,002	0,001
<i>Eryngium campestre</i>	1,21	0,12	1	0,012	0,001	1,23	0,36	1	0,012	0,004
<i>Euphorbia macroclada</i>	0,48		1	0,005		0,62	0,49	1	0,006	0,005
<i>Geranium stepporum</i>		1,21	2		0,024		0,12	2		0,002
<i>Geranium tuberosum</i>	0,48		2	0,010						
<i>Helianthemum ledifolium</i>		0,61	1		0,006					
<i>Helianthemum ledifolium</i> var <i>ledifolium</i>		0,24	1		0,002					
<i>Helianthemum salicifolium</i>		0,61	1		0,006		0,12	1		0,001
<i>Helichrysum plicatum</i>							0,49	2		0,010
<i>Hordeum murinum</i>	24,64		2	0,493		27,78		2	0,556	
<i>Hypericum retusum</i>						2,47	0,12	0	0,000	0,000
<i>Hypericum scabrum</i>						3,29	0,73	1	0,033	0,007
<i>Hypochoeris radicata</i>		0,24	2		0,005					
<i>İris persica</i>						0,21		2	0,004	
<i>Lathyrus sativus</i>		0,12	7		0,008					
<i>Lous gebelia</i>	0,48		8	0,039		0,62		8	0,049	
<i>Medicago rigidula</i> var <i>agrestis</i>	2,90		6	0,174						
<i>Medicago rigidula</i> var <i>rigidula</i>	14,98		6	0,899		8,23		6	0,494	
<i>Myosotis heteropoda</i>		0,12	1		0,001		0,61	1		0,006
<i>Nardus stricta</i>	0,97		4	0,039		0,21		4	0,008	
<i>Onobrychis oxyodonta</i>						0,21	1,22	7	0,014	0,085
<i>Papaver argemone</i>		0,12	1		0,001	0,21		1	0,002	
<i>Phleum exaratum</i>	2,90	1,33	2	0,058	0,027		0,24	2		0,005
<i>Poa bulbosa</i>	7,25	12,12	4	0,290	0,485	11,93	25,15	4	0,477	1,006
<i>Quercus sp.</i>	0,72		3	0,022		1,23		3	0,037	
<i>Salvia multicaulis</i>	4,11	2,30	0	0,000	0,000	1,23		0	0,00	
<i>Salvia sp.</i>	2,17		2	0,043						
<i>Salvia suffruticosa</i>						0,62		2	0,012	
<i>Sanguisorba minor</i>	0,72		5	0,036		1,03	0,49	5	0,051	0,024
<i>Scabiosa argentea</i>						3,91		2	0,078	
<i>Scutellaria orientalis</i>	1,69		2	0,034						
<i>Sedum acre</i>		0,85	2		0,017					
<i>Silene marschallii</i>						0,21		2	0,004	
<i>Sonchus sp.</i>	0,24		1	0,002		0,21		1	0,002	
<i>Sorghum halepense</i>		0,24	4		0,010					
<i>Spergula sp.</i>						0,41		1	0,004	
<i>Stipa arabica</i>	9,66		4	0,386		4,12		4	0,165	
<i>Stipa ehrenbergiana</i>		1,33	4		0,053					
<i>Taeniatherum caput-medusae</i>	0,48		2	0,010			0,24	2		0,005
<i>Tamarix smyrnensis</i>							0,12	0		0,000
<i>Taraxacum sp.</i>						1,44		2	0,029	
Teşhissiz	0,72		1	0,007			0,24	0		0,000
<i>Teucrium polium</i>	0,24		2	0,005		1,03	1,22	2	0,021	0,012

Çizelge 1 (Devamı): 2014-2015 korunan ve otlatılan alanların mera kalite derece değerleri (MKD)

Türler	Korunan Alan				Otlatılan Alan					
	BK (%)		DS	MKD		BK (%)		DS	MKD	
	2014	2015		2014	2015	2014	2015		2014	2015
<i>Thymus sp.</i>						1,44		2	0,029	
<i>Torilis leptophylla</i>		0,12	1		0,001		0,24	1		0,002
<i>Trifolium pauciflorum</i>		33,82	6		2,029		32,08	6		1,925
<i>Trigonella spicata</i>		0,12	3		0,004	1,85	1,09	3	0,056	0,033
<i>Valerianella coronata</i>	3,38		1	0,034						
<i>Valerianella pumila</i>		1,21	1		0,012		0,85	1		0,009
<i>Valerianella vesicaria</i>	0,24		0	0,000						
<i>Veronica orientalis</i>							0,36	0		0,000
<i>Vicia ervilia</i>	0,72		4	0,029						
<i>Vicia sp.</i>	0,24		4	0,010		1,44		4	0,058	
<i>Vulpia ciliata</i>		0,12	2		0,002		0,24	2		0,005
<i>Vulpia myuros</i>		0,61	2		0,012		1,82	2		0,036
<i>Ziziphora taurica</i>	0,24		1	0,002			0,12	1		0,001
				3,17	3,57				2,92	3,98

BK: Botanik Kompozisyon, DS: Değer Sayısı

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yeşil Ot Verimi (kg/da)

Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen yeşil ot verimleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çalışmada iki yılın birleşik analiz sonuçlarına bakıldığında yıllar arasında, korunan-otlatılan alan arasında ve yıl x korunan-otlatılan alan interaksyonu arasında istatistiksel olarak çok önemli farklılıklar olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen yeşil ot verimi (kg/da)

Meralar	2014	2015	Ort.
Korunan A.	173,0 C**	654,0 A	413,5 A**
Otlatılan A.	129,7 C	459,0 B	294,4 B
Ortalama	151,4 B**	556,5 A	353,9
Cv (%)	35,72	15,76	20,58

LSD: 2014-2015-(Yıl): 405,15, (Kor.-Ot.): 119,15, (YılKor.-Ot.): 93,78

** Farklı harfler ile gösterilen sonuçlar LSD testine göre P<0,01 düzeyinde önemlidir

Korunan ve otlatılan alanların ortalamalarına bakıldığında en yüksek yeşil ot verimi korunan alanda 413,5 kg/da, en düşük yeşil ot verimi ise otlatılan alanda 294,4 kg/da olmuştur. Korunan-otlatılan alanlarda 2015 yılı verim ortalaması 556,5 kg/da iken, 2014 yılının verim ortalaması 151,4 kg/da olmuştur. Korunan ve otlatılan alanlarda en yüksek verim korunan alanın ikinci yılında 654,0 kg/da olarak elde edilmiştir. Yıllar arasındaki bu farklılığa; çalışmanın ikinci yılında bölgeye düşen etkili ve düzenli yağış neden olmuştur.

Yapılan benzer çalışmalarda korunan ve otlatılan alanlarda dekara yeşil ot verimi değerleri sırasıyla 1818,9 kg/da ve 575,7 kg/da [14], 512,5 kg/da ve 292,6 kg/da [15], 578,2 kg/da ve 123,0 kg/da [16] ve 781,3 kg/da ve 288,7 kg/da [17] olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu bulgular ile çalışmadan elde edilen bulguların korunan alanda düşük, otlanan alanda ise kısmen benzerlik gösterdiği görülmüştür.

3.2. Kuru Ot Verimi (kg/da)

Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen kuru ot verimleri Çizelge 3’de verilmiştir. Çalışmada iki yılın birleşik analiz sonuçlarına bakıldığında yıllar arasında, korunan-otlatılan alan arasında ve yıl x korunan-otlatılan

alan interaksyonu arasında istatistiksel olarak çok önemli farklılıklar olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen kuru ot verimi (kg/da)

Meralar	2014	2015	Ort.
Korunan Alan	66,6 C**	217,3 A	141,9 A**
Otlatılan Alan	50,0 C	160,4 B	105,2 B
Ortalama	58,3 B**	188,8 A	123,6
Cv (%)	33,88	9,74	15,44

LSD: 2014-2015-(Yıl):130,57, (Kor.-Ot.):24,56, (YılKor.-Ot.):36,77

** Farklı harfler ile gösterilen sonuçlar LSD testine göre P<0,01 düzeyinde önemlidir.

Korunan ve otlatılan alanların ortalamalarına bakıldığında en yüksek kuru ot verimi korunan alanda 141,9 kg/da, en düşük kuru ot verimi ise otlatılan alanda 105,2 kg/da olarak elde edilmiştir. Korunan-otlatılan alanlarda 2015 yılı verim ortalaması 188,8 kg/da, 2014 yılının verim ortalaması ise 58,3 kg/da olarak tespit edilmiştir. Korunan ve otlatılan alanlarda en yüksek kuru ot verimi korunan alanın ikinci yılında 217,3 kg/da olarak elde edilmiştir. En düşük kuru ot verimi ise 2014 yılının korunan (66,6 kg/da) ve otlatılan (50,0 kg/da) alanlarından elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci yılında bölgeye düşen etkili ve düzenli yağış, korunan ve otlatılan alanlardan elde edilen yeşil otun fazlalığına ve bu durum da dolaylı olarak kuru ot veriminin yıllar arasında farklı elde edilmesine sebebiyet vermiştir.

Yapılan diğer çalışmalarda korunan ve otlatılan alanlarda dekara kuru ot verimi değerleri sırasıyla 284,0 kg/da ve 18,5 kg/da [18], 379,7 kg/da ve 188,5 kg/da [19], 127,9 kg/da ve 62,9 kg/da [20], 383,0 kg/da ve 120,6 kg/da [14], 134,6 kg/da ve 92,1 kg/da [15], 153,0 kg/da ve 34,5 kg/da [16] ve 203,7 kg/da ve 106,9 kg/da [17] olarak tespit edilmiştir. Kuru ot verimi ile ilgili elde edilen veriler, korunan alanda yapılmış diğer çalışmalardan elde edilen verilerin genelinden düşük, Başbağ ve Çelik [15] ve Ateş [16] tarafından elde edilen verilerle benzerlik göstermiştir. Otlatılan alanda ise Çaçan ve ark. [17] tarafından elde edilen veriler ile benzerlik gösterirken, diğer çalışmalarda elde edilen verilerden yüksek veya düşük çıktığı görülmüştür.

3.3. Otlatma Kapasitesi (BBHB)

Korunan-otlatılan alanların otlatma kapasitesi Çizelge 4’te verilmiştir. En yüksek otlatma kapasitesi 57,9 BBHB ile

korunan alanın ikinci yılında, en düşük değer ise 13,3 BBHB olarak çalışmanın birinci yılında otlatılan alandan elde edilmiştir.

Çizelge 4. Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen otlatma kapasitesi (BBHB) ve bir BBHB için gerekli mera alanı (da)

Yılı	Alan	Otlatma Kapasitesi (BBHB)	1 BBHB için Gerekli Mera Alanı (da)
2014	Korunan	17,8	56,3
	Otlatılan	13,3	75,0
2015	Korunan	57,9	17,3
	Otlatılan	42,8	23,4

Çizelge 4'e bakıldığında; en az mera alanı ihtiyacı (17.3 da) korunan alanın ikinci yılından elde edilirken, en fazla mera alanı ihtiyacı ise çalışmanın birinci yılında otlatılan alandan (75,0 da) elde edilmiştir. Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda Çağan ve ark. tarafından [17] 1 BBHB için gerekli olan mera alanı, korunan alanda 18,4 da, otlatılan alanda ise 35,1 da olarak elde edilmiştir. Yine yapılan benzer çalışmalarda; mera otlatma kapasitesi 150 BBHB [21] ve 15.4 BBHB [22] olarak elde edilmiştir. 1 BBHB için gerekli mera alanı ise-80.7 da [22], 68 da [23], 15.0 da [24], 42.3 da [25], 5.7 da [26], 30.5 da [27] ve 49.0 da [28] olarak hesaplanmıştır.

3.4. Kalite Derecesine Göre Mera Durumu

Korunan ve otlatılan alanların mera kalite dereceleri ve bu kalite derecelerine göre mera durumları Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 1'den yararlanılarak hesaplanan korunan alanın mera kalite derecesi birinci yıl 3.17, ikinci yıl 3.57 otlatılan alanın mera kalite derecesi ise birinci yıl 2.92, ikinci yıl 3.98 olarak hesaplanmıştır. Korunan ve otlatılan alanların mera durumu, her iki yılda da "zayıf" olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5. Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen mera kalite derecesi ve mera durumu

Alanlar	2014		2015	
	Kalite Derecesi	Mera Durumu	Kalite Derecesi	Mera Durumu
Korunan	3,17	Zayıf	3,57	Zayıf
Otlatılan	2,92	Zayıf	3,98	Zayıf

Yapılan benzer çalışmalarda, 3,39-4,34 [17], 2,59 [22], 3,71 [25], 5,72 [26], 2,97 [29], 3,97 [30], 4,30 [31], 2,05-4,21 [32] olarak tespit edilmiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

İki yıllık ortalama sonuçlara göre; korunan alanda elde edilen yeşil ot verimi (kg/da), otlatılan alanda elde edilen yeşil ot veriminden %40,55 oranında daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun otlatma baskısından ileri geldiğini söyleyebiliriz. 1 BBHB için gerekli mera alanı ihtiyacı, korunan-otlatılan alanlarda yıllara bağlı olarak meraların durumuna göre farklılık göstermiştir. 1 BBHB için gerekli mera ihtiyacı, korunan alanda gerekli olan mera ihtiyacından %33,69 daha fazla olduğu görülmüştür. Korunan ve otlatılan alanlarda tespit edilen mera durumu, her iki yılda ve her iki merada da "zayıf" durumda olduğu ortaya konmuştur. Bu duruma; yıllarca yapılan düzensiz ve aşırı otlatmanın neden olabileceği tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak; zayıf durumda olan meralarda uygun ıslah programları belirlenmeli ve zaman geçirilmeden uygulamaya konulmalıdır. Ayrıca, meraların tekrar eski durumuna gelmemesi için yıllara bağlı olarak otlatma kapasiteleri belirlenmeli ve kapasite üzeri otlatma yapılmasının önüne geçilmelidir.

Bilgi

Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen- Elazığ İli Merkez İlçeye Bağlı Hal Köyü'nde Korunan ve Otlatılan Meraların Bitki Tür ve Kompozisyonları ile Ot Verim ve Kaliteleri Bakımından Karşılaştırılması- isimli doktora tezinin özetidir.

Kaynaklar

- [1] Gençkan, S., Yem Bitkileri Tarımı. Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Yay. No: 467 (2. Baskı), s: 222-228- İzmir, 1992.
- [2] Erkun, V., Çayır meraların önemi ve tarihi gelişimi. Çayır-Mera Amenajmanı ve Islahı. T.C.Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, 131-136, Ankara, 1999.
- [3] Bakır, Ö., Açıkgöz E., Yurdumuzda Yem Bitkileri Çayır ve Mera tarımının Bugünkü Durumu Geliştirme Olanakları ve Bu Konuda Yapılan Araştırmalar. Ankara Çayır-Mera ve Zootečni Araştırma Enstitüsü Yay. No. 61, 1976.
- [4] Fraser, D.A., Using range readiness criteria. Forest Practices Branch, British Columbia Ministry of Forests, Victoria, B.C. Rangeland Health Brochure 5. https://www.for.gov.bc.ca/hra/publications/brochures/Rangeland_Health_Brochure5.pdf 06.04.2017, 2003.
- [5] Kaya, İ., Saatçi, M., Ünal, Y., Öncüler, A., Kırmızıbayrak, T., Yeşil Dönemde Merada Otlatma ve Konsantre Yem İlavesinin Mera Kalitesi ile Morkaraman ve Tuj Kuzularında Büyüme, Rumen pH, Toplam Uçucu Yağ Asitleri, Amonyak Azotu'na Etkisi Lalahan Hay. Arat. Ens. Der. 2004, 44 (1) 33-39, 2004.
- [6] Anonim, Elazığ Meteoroloji 13. Bölge Müdürlüğü iklim verileri, 2016.
- [7] Karaman, M.R., Brohi, A.R., 3.Ulusal Gübre Kongresi. Tarım-Sanayi-Çevre Bildiri Kitabı 2.Cilt, Sayfa:1416, Tokat, 2004.
- [8] Karaman, M.R., Bitki Besleme. Gübretaş Rehber Kitaplar Dizisi: 2. Editör: Zengin, M., Toprak ve Bitki Analiz Sonuçlarının Yorumlanmasında Temel İlkeler (Bölüm 12), Sayfa: 874, 2012.
- [9] Erkun, V., Hakkari ve Van İllerinde Mera Araştırmaları. Tarım Bakanlığı Ziraat İşleri Gn. Müd. Yayınları, G.13, Ankara, 1971.
- [10] Yılmaz, T., Konya İli Sorunlu Alanlarında Oluşan Meraların Bitki Örtüsü Üzerinde Araştırmalar. Tarım Bakanlığı Toprak Su Gn. Müd., Konya Bölge Toprak Su Araştırma Enstitüsü Yayınları, Genel Yayın No: 46, Raporlar Serisi No:32, Konya, 1977.
- [11] Tükel, T., Ulukışla'da Korunan Tipik Bir Step Dağ Merası ile Eş Orta Malı Meraların Bitki Örtüsü ve Verim Güçlerinin Saptanması Üzerine Araştırmalar. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Doçentlik Tezi, Adana, 1981.
- [12] Bakır, Ö., Ortadoğu Teknik Üniversitesi Arazisinde Bir Mera Etüdü. Ankara Üniversitesi Yayın NO: 382-232- Ankara, 1970.
- [13] Gökkuş, A., Koç, A., Çomaklı, B., Çayır-Mera Uygulama Kılavuzu. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No:142 A.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi-Erzurum, 2000.

- [14] Dirihan, S., Diyarbakır Pirinçlik Garnizonunda Korunan ve Otlatılan Meralarda Bitki Tür ve Kompozisyonları ile Ot Verimlerinin İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Diyarbakır, 2000.
- [15] Başbağ, M., Çelik, M.A., Diyarbakır İli Gözalan Köyünde Korunan ve Otlatılan Meralardaki Bitki Tür ve Kompozisyonları ile Ot Verimlerinin İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma. Türkiye 4. Tarla Bitkileri Kongresi, Cilt III, 187-192. Tekirdağ, 2001.
- [16] Ateş, A., Ardahan İli Sulakyurt Köyünde Korunan ve Otlatılan Meralardaki Bitki Örtüsü ve Verim Güçlerinin Saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Diyarbakır, 2001.
- [17] Çağan, E., Aydın, A., Başbağ, M., Korunan ve Otlatılan İki Farklı Doğal Alanın Verim ve Kalite Açısından Karşılaştırılması. Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences Special Issue: 1, 2014.
- [18] Özer, A., Osmaniye İlçesi, Kesmeburun Köyünde Korunan Bir Mera İle Otlatılan Meraların Bitki Örtüsü ve Verim Güçlerinin Saptanması Üzerine Bir Araştırma. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Adana, 1988.
- [19] Efe, A., Çukurova'da Yakılan ve Otlatılan Bir Mera ile Korunmuş Bir Meranın Bitki Örtüsü ve Verim Güçlerinin Saptanması Üzerine Bir Araştırma. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Adana, 1988.
- [20] Polat, T., Değişik İslah Yöntemlerinin Şanlıurfa ile Tektik Dağları Doğal Meralarının Verim Potansiyellerine Etkisi Üzerinde Bir Araştırma. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Doktora Tezi Şanlıurfa, 1994.
- [21] Babalık, A. A., Davraz Dağı Kozağacı Yaylası Merasında Bitki ile Kaplı Alan ve Otlatma Kapasitesinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi Seri: A, Sayı: 1, Yıl: 2007, ISSN: 1302-7085, Sayfa: 12-19, 2007.
- [22] Çağan, E., Kökten, K., Bingöl İli Merkez İlçesi Çiçekyayla Köyü Merasının Ot Verimi ve Otlatma Kapasitesinin Belirlenmesi. Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences Special Issue: 2, 2014
- [23] Babalık, A.A., Sönmez, K., Isparta İli Bozanönü Köyü Kurtepe Merasında Botanik Kompozisyonun Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:12, Sayı: 17, 27-35, 2010.
- [24] Altın, M., Tuna, C., Gür, M., Tekirdağ Taban ve Kıraç Meralarının Verim ve Botanik Kompozisyonuna Gübrelemenin Etkisi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 7 (2), 191-198, 2010.
- [25] Kendir, H., Ayaş (Ankara) 'ta Doğal Bir Meranın Bitki Örtüsü, Yem Verimi ve Mera Durumu. Tarım Bilimleri Dergisi, 5(1), 104-110, 1999.
- [26] Türk, M., Bayram, G., Budaklı, E., Çelik, N., Sekonder Mera Vejetasyonunda Farklı Ölçüm Metotlarının Karşılaştırılması ve Mera Durumunun Belirlenmesi. Uludağ Üni. Zir. Fak. Derg., 17(1): 65-77, 2003.
- [27] Türker, H.A., Tükel, T., Mersin-Tarsus Olukkoyak Köyü Topakardıç Mevkisinde 1997 Yılından Beri Korunmuş Ağaçlandırma Sahasında Otsu Vejetasyonun Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü DOA Dergisi, Sayı:12, 2006.
- [28] Özen, F., Türk, M., Ormaniçi Merada Ağaç Sıklığının Bitki Örtüsü Üzerine Etkileri. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi 15:9-14, 2014.
- [29] Alan, M., Ekiz, H., Bala-Küredağı Ormaniçi Merasında Bir Vejetasyon Etüdü. Tarım Bilimleri Dergisi, 7(4), 62-69, 2001.
- [30] Bakoğlu, A., Koç, A., Otlatılan ve Korunan İki Farklı Mera Kesiminin Bazı Toprak ve Bitki Örtüsü Özelliklerinin Karşılaştırılması I Bitki Örtüsü Özelliklerinin Karşılaştırılması. F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(1), 37-47, 2002.
- [31] Şengönül, K., Kara, Ö., Palta, Ş., Şensoy, H., Bartın Uluyayla Yöresindeki Mera Vejetasyonunun Bazı Kantitatif Özelliklerinin Saptanması ve Ekolojik Yapının Belirlenmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:11, Sayı: 16, 82-94, 2009.
- [32] Çınar, S., Hatipoğlu, R., Avcı, M., İnal, İ., Yücel, C., Ayağ, A., Hatay İli Kırıkhan İlçesi Meralarının Vejetasyon Yapısı Üzerine Bir Araştırma. Gaziosmanpaşa Üni. Zir. Fak. Dergisi Araştırma Makalesi JAFAG ISSN: 1300-2910 E-ISSN: 2147-8848 (2014) 31 (2), 52-60, 2014.



Türk Doğa ve Fen Dergisi
Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Balık geçitleri ve hidroelektrik santrallerinin balık göçlerine etkisi

Ramazan BOZKURT*¹, Aslan Yusuf YÜKSEL ¹

Özet

Ülkemizin tarım ve endüstrisinin gelişebilmesi için su ve enerjiye ihtiyacı vardır. Su ve enerjinin bir kısmı hidroelektrik santralleri (HES) gibi yenilenebilir kaynaklardan alınmaktadır. Akarsular üzerine kurulu Hidroelektrik santrallerinden bir taraftan yararlanırken diğer taraftan da doğal zenginliklerimizin korunması gerekir. Balıklar, hem beslenmek hem de üremek için akarsularda sürekli hareket ederler. Balık türlerimizin korunmasında balık geçitlerinin önemli faydaları vardır. Bazı barajlarımız gibi Atatürk baraj gölünde de balık geçitleri bulunmamaktadır. Bu derlemede, çevreci ve yenilenebilir kaynaklarımızdan akarsular üzerine kurulu barajların balıklar üzerine bazı etkileri ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akarsu, balık göçü, balık geçitleri, yenilenebilir kaynaklar, Atatürk barajı

Some effects of fish passages and hydroelectric power plants on fish migration

Abstract

There is need for water and energy for the development of agriculture and industry of our country. Some of the water and energy are taken from renewable sources, such as hydroelectric power plants. While we benefit from hydroelectric power plants built on rivers, we need to protect our natural wealth from the other side. Fish are constantly moving in rivers to feed and breed. There are significant benefits of the migration of fish species and protection of fish passage. Some of our dams as there are no fish passages at the Ataturk dam. In this review, some of the impacts on fish, dams built on rivers from our environmental and renewable resources were evaluated.

Keywords: River, fish migration, fish passages, renewable resources, Ataturk dam

1. Giriş

Balıklar su merdivenleri de denen geçitlerle, akarsularda üreme ve beslenmek için önlerindeki baraj, bent, regülatör gibi engelleri aşarak suyun mansabından suyun membana doğru ulaşırlar. Balık geçitlerinin önemini anlaşılmasında balıkların göç etme isteğinin bilinmesi önemlidir. Balık geçitleri, baraj veya bentler yapılırken hem önce hem de sonradan ilave edilebilen çeşitli yapılardır. Arazisinin büyük bölümü eğimli olan ülkemiz coğrafyasında, baraj gölü, göletleri, tarım ve yerleşim alanlarını sel, erozyon ve taşkınlardan korumak gibi önemli görevleri de üstlenmişlerdir. Dünyadaki en çok enerji üretimi yapılan santraller Nükleer, Hidroelektrik (HES) ve Termik santrallerdir. Hızlı bir ekonomik ve sosyal kalkınma süreci içinde olan Türkiye’de, sanayileşmede en önemli etmen olan enerjiye, özellikle elektrik enerjisine olan talep sürekli artmaktadır [1]. Baraj ve hidroelektrik santrallerin olumsuz etkilerinden bazıları yerleşim yerlerinin taşınması, barajın yapıldığı havzadaki arazilerin su altında kalması ile balıkların göç edememe problemleridir. Hidroelektrik enerjinin avantajları arasında; kirlilik oluşturmaması, pik enerji ihtiyacında çok hızlı devreye girmesi, acil durumlarda

hızla devreden çıkarılabilmesi, dışa bağımlı olmaması ve sadece enerji amaçlı değil, sulama-taşkın amaçlı olarak da kullanılabilmesi sayılabilir[2]. Barajlar üzerindeki Hidroelektrik santrallerin yenilenebilir enerji kaynağı çeşidi olması, önlemler alındığında çevrenin kirlenmesine yol açmaması, inşasından sonra da fazla maliyet getirmeyen, bulunduğu bölgenin balıkçılık, Rekreasyon alanları, spor ve turizm gibi sektörlerin oluşmasına ve gelişmesine önemli katkıları da olan ucuz enerji üretim çeşididir.

2. Su’dan Faydalanma

Su kaynakları bakımından ülkemiz, kendine ancak yetebilmektedir. Türkiye su bakımından ne çok zengin ne çok fakirdir [3]. Yapılan baraj ve HES’ler enerji üretiminin yanında insanların su ihtiyacını karşılıyor, taşkın zararlarının önüne geçiyor ve zirai alanlara sulama suyu temin etmektedir [4]. Sadece suyun az olduğu ve az yağışlı olan Güneydoğu gibi bölgelerimiz değil, susuzluk problemini çeken diğer yerlerin de önlemler alınmadığında yine çekebileceği öngörülmektedir. Başta İstanbul olmak üzere ülkemizin pek çok bölgesinde gündeme gelen susuzluk tehlikesi sağlık açısından birçok olumsuz sonuca yol açabilecek tehdit ve tehlikeleri beraberinde getirmektedir [5].

¹ Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü, Osmanbey Kampüsü, Şanlıurfa, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: rbozkurt@harran.edu.tr



Şekil 1. GAP, Harran ve su. a) [6], b) [7], c) [8], d) [9]

Kurulan baraj ve Hidroelektrik santrallerle ülkenin hem su hem de enerji ihtiyacı sağlanmaktadır. Nerdeyse çölleşecek GAP gibi bereketli tarım bölgelerine inşa edilen Hidroelektrik santralleri ve barajlarla, tarım ve yerleşim alanlarının hem su hem de enerji ihtiyacı karşılanmaktadır. GAP ve Harran ovasının suyla buluşması (şekil 1a; b; c; d).

Sulamalar tamamladığında GAP, gıda üreten ve dünyaya ihraç eden bir 'üretim ve ihracat merkezi' haline gelecektir [10]. Bunun yanında. Türkiye olarak mevcut durumda enerjimizin %70'ini dışardan doğalgaz ve petrol olarak ithal edip, günümüzde (özel sektör kamu beraber) ise 575 adet hidroelektrik santral işletmesinde 26. 230 MW kurulu güce ve toplam potansiyelin % 55'ine karşılık gelen 90. 971 GWh yıllık ortalama üretim kapasitesine sahiptir [4]. GAP kapsamında bugüne kadar 19 baraj tamamlanarak, 2015 yılında ülke genelinde üretilen 25, 9 milyar kilovat-saat hidrolik enerjinin 11, 5 milyar kilovat-saatinin yani % 44, 4'ü GAP'a aittir [11]. Hızla sanayileşen ülkemizin ihtiyacı olan yağış ortalamasının, dünya yağış ortalamasından nispetten düşük olması nedeniyle su ve enerjiden yararlanma gereksinimini artırmaktadır. Türkiye su kıtlığı çeken ülkeler arasında yer almamakla birlikte, hızlı nüfus artışı, sanayileşme, kirlenme ve yıllık yağış ortalamasının dünya ortalamasından düşük olması, mevcut kaynakların daha dikkatli kullanılmasını ve kirlenmeye karşı gerekli tedbirlerin bir an önce alınmasını gerektirmektedir [10].

İnsan hayatının vazgeçilmez kaynaklarından biri olan akarsuların zarar görmesi, göç yollarındaki balıklarla beraber bu kaynaklardan faydalanan diğer tüm canlı türlerini de etkilemektedir. Su canlılarının nehir kaynağına doğru yolculuğunda önüne çıkan engelleri aşmasını mümkün kılan tek yol balık geçitleri olduğundan, nehirlerdeki balık ve diğer sucul türlerin serbest geçişi için yapılan restorasyon çalışmalarında bu yapıların önemi gittikçe artmaktadır [12].

Anadrom ve Katadrom gibi balıklar, kıtadan kıtaya veya kıta içinde bile binlerce kilometre göç ederler. Türkiye'deki Katadrom balıklardan Avrupa yılan balıklarının (*A. anguilla*) en az 11-12 bin km ötedeki Meksika denizine üremek için kıtadan kıtaya göç etmesi göçlere iyi bir örnektir. Bu balıklar cinsel olgunlaşma döneminde olan ve tatlı sulardan çıkarak Sargossa körfezine doğru üreme için göçe çıkmış olan gümüşü yılan balıklarıdır [13]. Yine anadrom balıklardan Somon balıkları da üreme yerlerine yumurtalarını bırakmak için bazen baraj, bent gibi engelleri binlerce kilometre kadar yol kat etmezlerse nesillerini devam ettiremezler. Her akıntının kendine has kokusu olduğundan, genç bir Somon denize doğru yaptığı ilk yolculuğunda bu kokuları tek tek hafızasına alıp, dönüş yolculuğunda ise hafızasındaki bu koku yardımıyla doğduğu yeri unutmadan geri dönebilir [14]. Üreme veya beslenmek için geriye doğru göç eden balıkların yavruları veya kendileri, geldikleri yerlere doğru dönemediklerinde

popülasyonlarında önemli azalmalar olacaktır. ABD'nin alt kısmındaki ülkelere tarihsel yumurtlama göçüne gelen Somon balıklarından yaklaşık %40'ı kaybolmuş ve ticari balıkçılıkta belli istisnalarla devam etmektedir [15].

3. Sudaki Yaşamın, Balıkların Beslenmesine ve Göçüne Etkisi

Ülkemiz sularında yaşayan balık türlerimizin de yiyecek ve barınaklara erişmesi, yırtıcı hayvanlardan kaçması ile farklı zamanlarda üreyebilmesi için su içerisinde devamlı hareket etmek zorundadırlar. Akarsular, balıkların besin kaynağı olan plankton, böcek larvaları gibi su omurgasızları ile birlikte, hem yumurtlamak hem de sığınmak için çeşitli sazlık ve kamışlıkları da barındırırlar. Bu şekildeki hayat, balıklar için zengin bir habitat bölgesini oluşturur. Akarsulardaki oksijence zenginlik, göllerde pek görülmediğinden, göllere uyum sağlayarak aşırı çoğalabilen bazı türler dışındaki diğer balık türlerinin çoğu, nehirlerin membana doğru göç etmek zorundadırlar. Bu nedenle balıklar, kirlilik ile birlikte sudaki istenmeyen olumsuz koşullardan kaçınmak için de hareket ederler. Bu da ancak yapılan balık geçitleriyle mümkün olmaktadır. Balık geçitleri olmayan yerlerde, Hidroelektrik türbinleri içerisinden geçen balıklar, yumurtlama yerine geçemediğinden ölmektedir [16]. Gerekli önlemlerin alınmadığı havzalardaki ekolojik dengenin bozulması aynı zamanda çevre olumsuzluklarına yol açmaktadır. Sonradan yapılan Rekreasyon alanlarıyla birlikte havzalarda biriken çeşitli kirletici, sanayi ve tarımsal atıkların da balık türleriyle diğer canlılara zarar verdiğinden akarsuların biyoekolojisinin korunması gerekir. Akarsu kirliliği ekonomik bir kayıptır; çünkü içme ve kullanma suyu teminini, sulamayı ve balık üretimini olumsuz yönde etkilemektedir[17].

4. Balık Geçitlerinin Önemi ve Planlaması

Balık geçitleri, baraj gölü rezervuarının üst kısmı ile alt kısmındaki akarsuda yaşayan canlılar arasındaki biyolojik dengenin, balık aleyhine olmasından dolayı yapılır. Baraj, gölet ve regülatörler inşa edilirken tümüyle sulama ve elektrik üretimi dikkate alınmış, balık geçitleri (merdiven, havuzcuklar) yapılmaması sonucu balıkların göç hareketi engellenmiştir [18]. Geçitlerin yapılacağı bölgenin yapısı, balıkların türleri, üreme veya beslenme nedeniyle göç isteği, yani faunasının bilinerek uygun geçitlerin yapılmasında her zaman fayda vardır. Şayet inşa edilen baraj veya bent gibi yapılar uygunsuz, bu tip geçitlerin boylarının uzunluğunun serin sulara kadar uzatılması, balıklar için bir avantaj oluşturmaktadır. Bu gibi yapıların önceden planlanması önemlidir. Göllerdeki artan su sıcaklığı ve azalan oksijen,

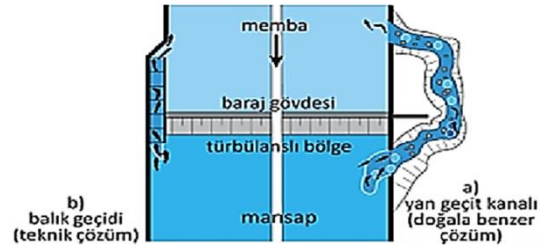
özellikle serin ve oksijeni bol su isteyen balıkların hayatını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, türlerin göç etme gereksinimlerini karşılamak ve habitatlarda varlıklarını sağlamak için habitat bağlantısı (hem kollara doğru hem de uzunlamasına) gereklidir [19]. Yapılacak balık geçitlerinin, üreme veya beslenmek için göç eden tüm balık türlerinin özellikleri ile çevresel faktörler dikkate alınmadığında pek de işlevsel olmamaktadır. Türkiye’de 2001 yılından beri özel şirketler tarafından 1250 adet küçük hidroelektrik santral (HES) inşa edilmiş ve HES’lerde yasal olarak zorunlu olan bu balık geçitlerinin etkinliği bilinmemektedir[20]. Balık geçitlerini rezervuardan daha da geriye uzatma, su üzerinde taşımacılık bile yapılabilen Avrupa’nın bazı kanal biçimindeki nehirleri için uygun olsa da ülkemizin birçok bölgesinin coğrafik yapısı göz önüne alındığında ancak bazı nehir veya küçük yapılara uyarlanabilir. Arka arkaya merdiven biçiminde yapılan barajlarda ise bu durum biraz daha güçleşmektedir. Atatürk barajı da Fırat nehri üzerine kurulan bu tip barajlardandır. Bunda, memba ile mansap arasındaki farkın uygunluğu kadar barajlarımızın rezervuardan serin sulara kadar uzunluğunun fazla olması da ayrı bir etkidir.

Barajlar ülkelerin ekonomik yapısını da etkileyebilmektedir. Bu nedenlerle yapılacak olan tesislerin doğrudan veya dolaylı olarak yöre ekonomisini güçlendireceği, yöredeki göçü azaltacağı ve refah düzeyini yükselteceği söylenmektedir [21]. Son yıllardaki özel şirketlerin yaptığı barajlara balık geçitleri inşa edilmiştir. İlk balık geçidi yapılan regülatörler; Adana- Seyhan nehri üzerine yapılan Seyhan regülatörü ile İzmir-Menemendeki Emirâlem regülatörleridir [22].

5. Endemik Türlerimiz ve Balık Geçitleri

Sadece belli bölgelerde yaşayabilen tür de denen endemik türlerde Türkiye, Avrupa’dan daha çok tür ve alttürler sahiptir. Akdeniz ülkeleri arasında Türkiye, çok farklı kökenlerden gelen ve sayıları 350’nin üzerinde olan Tathisu balık türleri ile büyük bir zenginliğe sahiptir [23]. Türkiye kara sularındaki toplam 368 balık türden 5 türün kaybolduğunu ve 153’ünün ise Türkiye için endemik olarak kabul edildiğini belirtmektedir [24]. Üç tarafı denizlerle kaplı Türkiye’nin, bir kısmı da tehdit altında olan balık türlerimizin korunması için gerekli önlemler alınmadığında türlerimizin çoğu ya kaybolacak ya da azalmayla karşı karşıya kalacaktır. Balık, genellikle üreme gereksinimleri nedeniyle göç eder [25]. Kirlenme ve aşırı avcılık beraber göç yollarının kapatılması da balıkları olumsuz etkilemektedir. Ülkemizdeki çoğu hidrolik yapıda balık geçidi bulunmamakta, kurulan balık geçitlerinin de çoğu,

amaca uygun inşa edilmemektedir [26]. Anadrom ve Katadrom balıkların geriye dönüşlerinde önlerindeki hidrolik yapıdaki engeller nedeniyle yılan, mersin, somon gibi çok sayıda balık türünün kaybolmasına neden olmaktadır. Somon yönetimi karmaşık biyolojik, ekonomik ve politik zorlukları ortaya koymaktadır [27]. Balığın geçiş yolları ile ilgili son zamanlarda yapılan çalışmalarda, her baraja uygun çeşitli balık geçişi tasarımları ön plandadır. 1380 Sayılı Kanunun, Su Ürünleri Yönetmeliği’ndeki 22. Madde’ de bu gibi geçiş yolları yasal zorunluluk haline getirilmiştir. Ülkemizin coğrafik durumu nedeniyle, her havzanın kendine has coğrafik yapısı vardır. Bu nedenle, balık geçitlerinin yapılacağı barajların belirlenmesinden sonra, belli havzaya belli modellerle birlikte, geçişlere uyumlu türbinlerin de yapılması gerekir. Balık geçidi (b) ve doğala benzer yandan geçişli(a) balık geçitleri (Şekil 2). Bunlardan a) tipi doğal tip balık geçididir.



Şekil 2. Balık geçidi (b) ve Doğala Benzer Yandan Geçişli (a) Balık Geçitleri [12]

Balık yollarının önündeki engellerin aşılmasında dünyada çeşitli ve zorlu yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan kaya rampalı ve yandan geçişli geçitlerle birlikte balıkların tuzaklanıp taşınması gibi çok sayıda tipleri vardır. Ayrıca yılan balıkları için de özel geçitler tasarlanmıştır. Yüzeylerinde geçitler ve su altında da delikler açılmış havuzculardan oluşan balık geçitleri Almanya ve İsviçre’de sıklıkla kullanılmıştır [28]. Atatürk barajında balık geçitleri bulunmamaktadır. Atatürk barajı ile diğer büyük barajlarımız için de uygulanabilecek uygun geçit tiplerinden biride; her türlü balığın girebileceği özel haznelerde bazı yemlerle tuzak kurulumu kısırıldıktan sonra çeşitli balık asansörleriyle yukarıya çekilip taşınmasıdır. Bu yöntemle de balıklar özel araçlarla gölün herhangi bir yerine de taşınabilir. Balık tuzağıyla; balık türlerinin teşhisi, biyolojik özellikleri, stres, yaralanma ve ölüm durumları gibi sürekli ve gerçek veriler elde edilir [29]. Büyük barajlar için de geçerli olan ve balık asansörüyle yapılan tuzaklayarak taşıma (Şekil 3).

TUZAKLAMA

- *Balık Türlerinin Teşhisi
- *Biyolojik Özellikleri
- *Yaralanma(Ölüm) veya stres tehlikeleri
- *Yüksek İnsan Gücü İhtiyacı
- *Aralıksız Gerçek Zamanlı Veri (Markalama / geriye alma işlemleri olsun veya olmasın)



Şekil 3. Balık asansörüyle yapılan tuzaklama [29]’dan değiştirilmiştir



Şekil 4. Soda Springs barajı [30]'dan değiştirilmiştir

Somon gibi Anadrom balıkların geriye dönüşleri için Soda Springs barajı üzerine 2012'de [30] sonradan inşa edilmiş balık geçidi (Şekil 4).

DSİ'nin Bafa gölünde alabalık, yılan balığı ve mersin balığı gibi önemli balık türlerimiz için projeler yapması akarsularımızda yaşayan endemik türlerimizi korumak anlamında ilerisi için ümitlendiricidir. DSİ ve özel sektörlerin yapacağı bu gibi projelerin devamının gelmesi de türlerimizin korunması açısından önemlidir. Bafa regülatörünün, yılan balığı geçidi projesi için hazırlanması (Şekil 5).

6. Sonuçlar

Geriye dönemeyen balık türlerimizin, üreme ve beslenme zinciri yarım kalmaktadır. Balık türlerimizin türçe zenginliği ancak sağlıklı yapılan balık geçitleriyle hayata tutunabilmektedir. Sadece balık geçitlerini yapmak yetmeyip, bunlara gerekli suyun verilmesi de önemlidir. DSİ, yaptığı ilk barajlara balık geçitleri yapmamış, bazı barajlara ise regülatörler yapmıştır. Çakıt regülatörü (Adana), Kalkandere (Rize), Alkumru barajı (Siirt), Seyrantepe HES (Elazığ) gibi sonradan özel şirketler tarafından yapılan barajların birçoğuna ise balık geçitleri yapılmıştır.

Ülkemizdeki bazı barajlar gibi Atatürk Barajı'nda da balık geçidi bulunmadığından, bölgenin ekonomik türlerinden Dikenli yılan balığı, Sis veya Kurt balığı, Bizir, Tatlısu Kefali ve Yayın ile diğer türleri tuzaklayıp, uygun olanlarını küçük havuzlarda yetiştirip çoğalttıktan sonra serin sulara taşıma gibi transfer de olabilir. Bu gibi yüksek yapılar için tuzaklama ve nakilde kullanmak üzere, uygun yerlere, çeşitli balık asansörleri inşa edilebilir. Hatta bunlardan Yayın ve bazı bıyıklı balıkların (*Barbus sp.*) da DSİ'nin küçük havuzlarında üretimi yapılarak bir kısmını baraj gölüne, diğer bir kısmının da piyasaya verilmesi sağlanabilir. Bozkurt [32], Atatürk Baraj Gölü'ndeki çalışmada, baraj gölü suyunun tutulduğu ilk yıllarında 30 tür ve alttür saptamıştır. Bazı türlerin (Dikenli yılan balığı, Sis veya Kurt balığı ve Bıyıklı balık) sayısının azaldığını ve karaca (*C. trutta*) gibi istemedikleri bazı türlerin ise çoğaldığını söyleyen balıkçıların bu ve diğer türlerin durumu da yine bir çalışma konusudur. Atatürk Baraj Gölü'ndeki bu ve benzeri diğer türler ile sivrisineklerle mücadele için sonradan bırakılan istilacı tür olan *Gambusia affinis*' in de durumunun araştırılması yine bir araştırma konusudur. Atatürk barajı ve sulama kanallarına düşmüş bazı balık türleri (Şekil 6a ve Şekil 6b).



Şekil 5. Bafa regülatörü [31]



Şekil 6. a) Atatürk Barajı [33], b) Atatürk Barajı Sulama Kanalı

Yetersiz su kaynakları ve enerji için kurulan barajların, küresel ısınma neticesinde etkilenen bölgeye, su ve enerji bakımından her zaman olumlu etkisi vardır. Bu olumlu etkiye karşın, göllerdeki durgun suyun ısınması nedeniyle hem su sıcaklığının artışına hem de oksijenin azalmasına sebep olduğundan türlerin çoğunun derelere kaçmasına sebep olmaktadır. Çeşitli amaçlar için yapılan gölet ve baraj gölleri gibi büyük su haznelerinin; buldukları bölgenin süregelen iklim faktörlerini etkileyerek değiştirdiği ve bölgeye farklı bir iklim yapısı kazandırdığı bilinmektedir [34].

Göç yollarındaki eski türbin tipleri balıklara zarar verdiğinden, yeni inşa edilecek barajlardaki türbinlerin balıklara zarar vermeden her türün kolaylıkla geçebileceği yapıda olmalıdır. Endemik türler olsun, olmasın göç eden balık türlerimizin yumurtlama programlarının yapılması, ticari, amatör ve spor balıkçılığının kontrol edilmesinde ilgili birimlerin balık türlerimizin korunması için tür yönetimi birimini kurması önem kazanmaktadır. Balık geçidi yapılacak akarsu bölgelerindeki üreme ve beslenme kaynakları için fauna ve flora çalışmasının yapılması yerinde olur. Barajlar yapıldıktan sonra da akarsu habitatında yaşayanlar için gerekli temiz su ile zirai alanların sulanması da önemlidir. Bunun için havzalardaki su kaynaklarının korunmasına azami dikkat edilmelidir. Böyle havzalarda yaşayan insanlarla birlikte hayvan, bitki ve çevre dengesi ile balık geçitlerinin korunmasında ilgili bakanlık ve birimlerin koordineli yürüteceği kontrollerle, havzaların denetlenmesinde her zaman yarar vardır. Bunun en iyi örneği, Van İnci Kefalinin doğal göç yollarının, alınan önlemlerle boylarının uzamasıdır [35].

Akarsu havzalarımızın yapıları farklıdır. Balık geçitlerinde kısa boylu endemik balıklarla birlikte diğer türlerimizi de tatlı suyun köpekbalıkları olarak ta bilinen Levrek, Sudak ile sonradan getirilen Çin, İsrail veya Gümüşi havuz balığı (*C. gibelio*)'da denen istilacı benzeri yirtıcı balıklardan zarar görmeden doğal göçlerinin sağlanması önem arz etmektedir. Düzenli yapılmış ve sürekli kontrol edilen balık geçitleriyle balıkların göçü sağlanarak türlerimiz bir miktar korunmuş olur. Bunun için en iyi yöntemlerinden biri de uzman kişilerden oluşan bir ekiple uygun baraj ve göllerde balıkları tuzaklayıp, yakaladıktan sonra rezervuarı besleyen derelere nakletmektir. Hata bu türlerin uygun olanlarını geçitlerin yanında veya korunmuş bölgelerde türlerine göre küçük havuzlarda büyütülerek çoğaltılabilir. Atatürk baraj bölgesinde Dicle – Fırat su

sisteminin endemik türü olan Şabut ile Aynalı sazanların yavrularını küçük havuzlarda üreterek hem Atatürk barajına hem de çevre baraj ve göletlerine bırakan Şanlıurfa'daki DSİ, bu sisteme uyan Bıyıklı, Kurt ve Tatlısu kefalini de üreterek vermesi balıkçılar için fayda oluşturacaktır. Özellikle, su ile ilgilenen çok sayıda fakülte veya iki yıllık mezunların DSİ tarafından istihdam edilmesi daha uygundur. Hatta bünyesinde istasyonlar yerine, Tarım Bakanlığında olduğu gibi "Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü"nü kurması her zaman yararlıdır. Bu sayede Üniversiteler ile Özel sektöre açık olması; su ve enerji ihtiyacımızı karşılayan bu kurum, istihdam bakımından bölgesine de katkı yapmış olur.

Yenilenemeyen enerjide inşası sürenler hariç, Avrupa 180'nin üzerindeki Nükleer Santral ile ortalama enerjilerinin yaklaşık yüzde 35'ini, ABD ise 99 Nükleer Santraliyle, enerjisinin yaklaşık yüzde 19.50'sini karşılamaktadır [36]. Enerjisinin çoğunu ancak yenilenebilir kaynaklardan, HES'lerle karşılayabilen ülkemiz, hem Rüzgâr ve Güneş'ten hem de tükenbilir kaynaklardan enerji elde etmeye yönelik çalışmalara hız vermesiyle de diğer enerji kaynaklarının çeşitlenmesine yönelik adımlar atmaktadır.

Baraj ve Hidroelektrik santrallerin yenilenebilir kaynak olması, hızla artan sanayileşme ile ülkelerin kalkınma ve gelişimine pozitif etki yapması, enerjiye olan bağımlılığın azaltılması gibi gelişmekte veya gelişmiş ülkelerin menfaatleri doğrultusunda böyle yatırımlar zaruri olmaktadır. Sonuç olarak yetersiz olan su ve enerji ihtiyacını karşılamak için inşa edilen barajlardan hem ülkenin kazanması, hem de gerekli önlemler alınarak doğal zenginliğimiz sayılan türlerimizin kazanılmasıdır.

Kaynaklar

- [1] Şekkeli M., Keçecioglu Ö.F., Hidroelektrik santrallerin Türkiye'deki gelişimi ve Kahramanmaraş bölgesi örnek çalışması, KSU. Müh. Bil. Derg., 14 (2): s. 19-26, 2011.
- [2] Şenpınar A., Gençoğlu M.T., Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri açısından karşılaştırılması, Doğu Anadolu Böl. Arş. Derg., Cilt: 4, Sayı:2, s. 49-54, Elazığ, 2006.
- [3] Altınbilek D., Dünyanın ve Türkiye'nin su kaynakları, <http://e-bulten.library.atilim.edu.tr/sayilar/2013->

- 06/makale.html, Sayı:30 /Yıl: 8, ISSN:1306- 3472, Haziran, 2013, Erişim Tarihi: 25.10.2017.
- [4] Anonim, <http://www.dsi.gov.tr/haberler/2016/11/17/hesler-Turkiyede-elektrigin-sigortasidir>, 2016, Erişim Tarihi: 17.11.2016.
- [5] Anonim, Susuzluk kapımızda hastalıklar ve dertlerde, Türk Tabipleri Birliği, İstanbul Tabip Odası, 2014, <https://www.istabip.org.tr/icerik/suba17.07.2014.pdf>, Erişim tarihi: 19.10.2017.
- [6] Anonim, Harran Ovası, <http://www.ova.gen.tr/harran-ovasi.html>, 2016, Erişim Tarihi: 25.07.2017.
- [7] Anonim, Suyla gelen çölleşme, <http://www.milliyet.com.tr/1998/06/15/siyaset/siy00.html>, 1998, Erişim Tarihi: 25.07.2017.
- [8] Anonim, sulama, baraj ve enerji projeleri, www.kolin.com.tr/projeler/biten-projeler/sulama-ve-baraj/harran-ovasi-sulamasi-vi-kisim-i775nsaati.html, 2016, Erişim Tarihi: 24.07.2017.
- [9] Anonim, <http://www.urfanatik.com/sanliurfa/harran-ovasi-nin-kurak-topraklari-bereket-saciyor-h59934.html>, 2017, Erişim Tarihi: 21.07.2017.
- [10] DSİ, DSİ 2016 Yılı performans programı, strateji geliştirme dairesi başkanlığı, Haziran, Ankara, 2016.
- [11] Anonim, GAP Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı, GAP'ta Son Durum, <http://www.gap.gov.tr/gap-ta-son-durum-sayfa-32.html>, 2015, Erişim Tarihi: 27.04.2017.
- [12] DSİ/FAO/DVWK, Balık geçitleri-Tasarım, boyutlandırma ve izleme, (s23), 118p, DSİ ISBN: 978-605-393-045-7, Ankara, 2009.
- [13] Güner Y., Kırtık A., Yılan balığı biyolojisi ve yetiştiriciliği. Tarım Bakanlığı Hizmet içi Seminer Notları. E.Ü. Su Ürün. Fak. Yet. Ana Bil. D. 1-22, s2, İZMİR, 2000
- [14] Anonim, Somon Balıkları, Somon Balıklarındaki Şaşırtıcı Yön Tayin Sistemi, 2007, <https://minyonworld.wordpress.com/2007/07/page/16/>, Erişim Tarihi: 22.06.2017.
- [15] Wild Fish Management, Steamboaters, Posta Kutusu 41266, Eugene, Oregon 97404, <http://www.steamboaters.org/fishgmt.html>, 2017, Access date: 31.03.2017.
- [16] Herdman R.C., Fish Passage Technologies: Protection at Hydropower Facilities, OTA- ENV-64, Washington, 1995.
- [17] Türkiye Çevre Durum Raporu, Yayın no: 11, ISBN: 978-605-5294-01-4, www.csb.gov.tr, 1- 356, s. 58, Ankara, 2011.
- [18] Elp M., Şen F., Çetinkaya O., Van Gölü Havzası su kaynaklarında yaşayan balık popülasyonlarının karşılaştığı problemler ve çözüm yolları, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 23 (1/3): 407-412, 2006.
- [19] Kaen K., FAO Fisheries and Aquaculture Report No. 1054, Report of the FAO/Seafdec Workshop on Principles of Improved Fish Passage at Cross-River Obstacles, with Relevance to South-East Asia, 17-20 March, ISSN 2070-6987, 1- 102, s4, Thailand, 2013,
- [20] Alp A., Akyüz A., Özcan M., Efficiency and suitability of the fish passage in River Ceyhan, Turkey, International Conference on Engineering and Ecohydrology for Fish Passage, Groningen, June, 2015.
- [21] Muluk Ç., Turak A., Yılmaz D., Zeyd U., Bilgin C.C., Hidroelektrik Santral Etkileri, Uzman Raporu: Barhal Vadisi, Kaçkar Dağları Sürdürülebilir Orman Kullanımı ve Projesi, 1- 92, s. 59, Kasım, 2009.
- [22] Çelebi R., Balık Geçitleri ve Türkiye'de Mevcut Durumu, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Balıkçılık ve Su Ürünleri Genel Müdürlüğü, Kaynak Yönetimi Daire Başkanı; <http://sue.sdu.edu.tr/assets/uploads/sites/74/files/ramazan-celebi-sunum-18072014.pdf>, Erişim Tarihi: 11.04.2017.
- [23] Ekmekçi F.G., Yoğurtçuoğlu B., Freyhof J., Türkiye'de Barajların Doğrudan ve Dolaylı Etkileri Nedeniyle Tehdit Altında Olan Tatlısu Balıkları, Balık Geçitleri ve Göçleri Çalıştayı, s(25), 21-22 Kasım, İstanbul, 2016.
- [24] Çiçek E., Birecikligil S.S., Fricke R., Freshwater fishes of Turkey: a revised and updated annotated checklist, BIHAREAN BIOLOGIST 9 (2): 141-157, Article No: 151306, Biharean Biologist, Oradea, Romania, 2015.
- [25] Alvarez-Vazquez L.J., Martinez A., Vazquez-Mendez M.E., Vilar M.A., An optimal shape problem Related to river fishways, Optimization and Engineering, 14,1, 193-211, Online publication date: 1-Mar-2013.
- [26] Üçüncü E., Altındağ A., Balık Geçitleri ve Tasarımı Üzerine Genel Bir Bakış, KSÜ Doğa Bil. Derg., 15(2), s(56)50-58, 2012.
- [27] Price M.H.H., Darimont C.T., Temple N.N., MacDuffee S.M., Ghost Runs:Management and status assessment of Pacific salmon returning to British Columbia's central and north coasts, Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 65:2712-2718, 2008.
- [28] Larinier M., Bull. Fr. Pêche Piscic., Pool Fishways, Pre-Barrages And Natural Bypass Channels, Number (s)54-82, 64, 2002, Published online: 01 August 2009.
- [29] Chauseau M., Larinier M., Fish passage facilities, fish pass efficiency and monitoring techniques, Association Migrateurs Garonne-Dordogne (MIGADO) ONEMA-GHAAPPE, Integrated water management, Budapest, 2008.
- [30] Grost R., Soda Springs Fish Passage, The Steamboater Whistle, Volume 52, Issue 1, Winter, 2013.
- [31] Anonim, Bafa Gölünde Yılan Balığı Göçünü Sağlama Projesi Hayata Geçiriliyor, DSİ Haberler. 04.04.2014. <http://www.dsi.gov.tr/haberler/2014/04/04/bafagolund-eyilambaliginingocunusaglamaprojesihayatageciriliyor>, Erişim Tarihi: 10.04.2017
- [32] Bozkurt R., Atatürk baraj gölü ve baraj gölüne dökülen derelerdeki balıkların sistematigi, Yüksek Lisans Tezi, Yayınlanmamış, Har. Ün. Fen Bil. Enst. 71s, Şanlıurfa, 1994.
- [33] <https://earth.google.com>. 2017, Erişim Tarihi: 04.07.2017.
- [34] Bulut H., Yeşilata B., Yeşilnacar M.İ., Atatürk Baraj Gölünün bölge iklimi üzerine etkisinin trend analizi ile tespiti, GAP V. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı, Şanlıurfa, 79-86s. 2006.
- [35] Anonim, İnci Kefalinin Boyu Uzadı Ağırlığı Arttı, <http://aa.com.tr/tr/yasam/inci-kefalinin-boyu-uzadi-agirligi-artti/39446>. 2015, Erişim Tarihi: 07.06.2017.
- [36] Nuclear Energy Institute, <https://www.nei.org/Knowledge-Center/Nuclear-Statistics/World-Statistics/World-Nuclear-Generation-and-Capacity>, 2017, Accessed: 18.06.2017.



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



A review on the presence of *Staphylococcus aureus* in cheese

Alper BARAN*¹, Ahmet ERDOĞAN², Tamer TURGUT³, Mehmet Cemal ADIGÜZEL⁴

Abstract

Up to now, 24 different antigenic serotypes of Staphylococcal enterotoxins have been described, but classical enterotoxins (A, B, C, D and E) are responsible for 95% of staphylococcal food poisonings. *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) is an ubiquitous microorganism that cause symptoms of poisoning such as abdominal cramps, nausea, vomiting and diarrhea after 2-4 hours following ingestion of toxins present in food. Cheese is a suitable substrate for the development of *S. aureus* due to its high nutritional content. The reason for the emergence of *S. aureus* in cheese are the inability to pasteurize the milk of animals exposed to mastitis infection with high amounts of *S. aureus*, the inadequate starter culture activity, the post-pasteurisation contamination and the unfavorable conditions for product processing and storage. During the production and maturation of many cheese species, the development of *S. aureus* and the production of enterotoxin in some cases have been investigated by some researchers for its importance of sanitation. In this study, the general characteristics of *S. aureus*, the presence in cheese, epidemiology and protection-fighting methods have been compiled.

Keywords: Cheese, *Staphylococcus aureus*, enterotoxin, toxication

Peynirde *Staphylococcus aureus* varlığının incelenmesi üzerine bir derleme

Özet

Stafilokokal Enterotoksin'lere ait bugüne kadar 24 farklı antijenik serotip tanımlanmıştır fakat stafilokokal gıda zehirlenmelerinin % 95'inden klasik enterotoksinler (A, B, C, D ve E) sorumlu tutulmaktadır. *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), gıdada bulunan toksinlerinin alınımını takiben 2-4 saat sonra abdominal kramplar, bulantı, kusma ve diyare gibi zehirlenme semptomlarına neden olan ubiquiter özelliğe sahip bir mikroorganizmadır. Peynir, yüksek seviyedeki besinsel içeriğinden ötürü *S. aureus*'un gelişimi için uygun bir substrattır. *S. aureus*'un peynirde ortaya çıkışının sebebi olarak yüksek miktarda *S. aureus* içeren mastitisli sütlerin pastörize edilmeden peynire işlenmesi, kullanılan starter kültür aktivitesinin yetersiz olması, sütün pastörizasyon sonrası kontaminasyonu ile ürünün işlenmesi ve depolanması sırasındaki uygun olmayan şartlar düşünülmektedir. Birçok peynir türünün üretimi ve olgunlaşması sırasında *S. aureus*'un gelişimi ve bazı vakalarda enterotoksin üretimi, sanitasyon öneminden dolayı bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada *S. aureus*'un genel karakteristikleri, peynirdeki varlığı, epidemiyolojisi ve koruma-mücadele yöntemleri derlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Peynir, *Staphylococcus aureus*, enterotoksin, zehirlenme

1. Introduction

Production of milk and dairy products, which is an industry chain based on animal husbandry, is of great importance because these products have not an alternative to sustain the human life in a healthy manner. Especially milk is only food ingredients necessary for the first life-span of mammals and humans, and almost all of the nutrients needed by the organism can be fully and adequately supplied due to its composition. Milk contains

all the basic components of food: carbohydrates, proteins, fats, minerals and vitamins [1]. The milk and dairy sector has a large producer and consumer base. Milk has an important place in the food sector, to not spoil in a short time by applying various technologies currently being processed, stored and transported [2]. Cheese is an important milk product with its nutritional value and unique flavor and aroma, which has a very important place both in terms of food sector and consumer in the processing of milk.

Cheeses made from raw milk are more preferred than those made from pasteurized milk because they have a stronger and richer flavor intensity. Traditionally, cheese made from raw milk is considered to have lost or reduced the levels of harmful microorganisms during the ripening process [3, 4]. The ripening process plays a natural selective role because of some components such as organic acids, hydrogen peroxide and bacteriocin produced by lactic acid

¹Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Gıda Kalite Kontrol ve Analizi Pr., 25240 Erzurum, Türkiye

²Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Böl., 25240 Erzurum, Türkiye

³Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Gıda Tenolojisi Pr., 25240 Erzurum, Türkiye

⁴Atatürk Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Mikrobiyoloji ABD., 25240 Erzurum, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: alper.baran@atauni.edu.tr

bacteria [5]. On the other hand, there is an outbreak of *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) producing enterotoxin, *Salmonella spp.* and *Escherichia coli* O157: H7 originating from the contamination of the cheese directly or indirectly. *S. aureus*, one of the pathogenic microorganisms that can be found in cheese, constitutes a significant part of the poisonings originating from cheese.

S. aureus, a gram-positive opportunistic pathogen, can lead to a number of diseases ranging from skin lesions to septicemia or meningitis. Some species of *S. aureus* can produce staphylococcal enterotoxin (SE) in food and cause staphylococcal food poisoning (SFP). The SEs are formed during the growth of *S. aureus* in foods. The symptoms of SFP such as abdominal cramps, nausea, vomiting and diarrhea, occurs 2-4 hours after consumption of contaminated foods and vary in severity depending on individual health status [6, 7]. To date, many antigenic serotypes have been described in SE's (A, B, C, D, E, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R and U), but classical enterotoxins (A, B, C, D and E) are responsible for 95% of food poisonings [8, 9]. Enterotoxin A (SEA) is the most common serotypes among classical enterotoxins. The ability of *S. aureus* and toxins to form illness occurs under the influence of a number of extrinsic (eg, atmospheric, temperature) and intrinsic (e.g, pH, water activity) factors [10].

During the production and ripening of many cheese species, the development of *S. aureus* and, in some cases, the production of enterotoxin have been investigated by some researchers because of the importance of sanitation. The results obtained differed under the influence of a number of factors such as the type and nature of the cheese and the activity of the starters [11]. Therefore, it is not possible to make generalizations about the activity of *S. aureus* in cheese. In general, when the number of *S. aureus* is over 10^5 per gram during the production of cheese, SE production occurs and it is considered that there is a risk of intoxication [12]. Factors such as milk, starter culture, coagulation and whey formation, salting and brine conditions, maturation conditions, which play an important role in the cheese making process, have different effects on the development of *S. aureus* and enterotoxin formation [11]. The microbiological values of cheese in Turkey are stated in the Turkish Food Codex Microbiological Criteria Regulation and according to this regulation, M value was determined as 1×10^5 cfu/mL for coagulase positive staphylococci in cheeses made from raw milk and 1×10^2 cfu/g in cheeses made from pasteurized milk [13].

In this study, the presence of *S. aureus* in cheese, cheese-induced staphylococcal epidemics and protection-fighting methods were compiled.

1.1. General characteristics of *S. aureus*

Staphylococci are bacteria characterized by cocci that form multiple grape-like clusters on a plane with a diameter of 0.5-1.5 μm . Staphylococci are non-motile, non-spore-forming, aerobic or facultative anaerobic microorganisms. Many staphylococcal strains need complex nutrition, whereas they generally require organic nitrogen sources containing essential amino acids such as arginine, valine, thiamine and nicotamide, which contain 5-12 amino acids [14, 15]. Members of this class can be distinguished from streptococci having a different cell wall structure by being catalase positive and oxidase negative. Staphylococci have tolerance to high salt concentrations and resistance to heat. Pathogenic staphylococci can be commonly identified by coagulase producers and thus by the ability to coagulate blood. This feature allows the distinction of bacteria such as *S. aureus*, *S. intermedius* and *S. hyicus* from other

staphylococci such as coagulase negative *S. epidermidis* [16-18].

S. aureus forms smooth, convex, bright, rounded colonies in gray, grayish-yellow to yellowish orange with β -hemolysis property in blood agar. In the identification of *S. aureus*, thermonuclease (TNase) production helps to identify as well as the production of coagulase [19]. All coagulase positive bacterial species except *S. delphini* produce TNase, only *S. aureus* ferment mannitol aerobically and anaerobically producing protein A and acetone at the same time. SE's are heat-resistant proteins produced by *S. aureus* and some other coagulase-positive bacteria such as *S. intermedius* and *S. hyicus* [20].

1.2. The survival of *S. aureus* in cheese

Milk containing *S. aureus* in high amounts is processed without pasteurization, inadequate starter culture activity, post-pasteurisation contamination, and inappropriate conditions for processing and storage of the product may lead to poisoning from cheeses [21]. The development of *S. aureus* and the production of enterotoxin are known to occur in several hours after it has been in cheese vat, whereas the development and toxin production *S. aureus* is known to be associated with many factors in cheese. The high count of *S. aureus* in milk that made cheese facilitates the resistance of this bacterium to the inhibitor-affecting factors during production. On the other hand, as the number of competitive microorganisms in the milk increases, the inhibition of *S. aureus* becomes so easy [22]. In a study examining the viability of *S. aureus* in white cheese, it was reported that the number of *S. aureus* declined to an average of 10^2 cfu/g in the cheese made without starter culture at the end of the 24-hour production period and at the same time the count did not change remarkably during the production process [23]. According to the same study, it was reported that brine with a concentration of 14 and 18% did not affect the viability of *S. aureus* whereas the number of viable cells in cheeses with starter culture was lower. Selçuk [24] reported that she placed the white cheese made by adding about 1.2×10^4 cfu/mL *S. aureus* strain and 0.5% starter culture (*Streptococcus lactis* and *Lactobacillus casei*) into pasteurized brine containing 14, 15, 16 and 17% in 30, 60 and 90 days to mature. It has been reported that the addition of *S. aureus* and starter cultures did not significantly alter the total number of bacteria, but the number of total bacteria increased significantly from the 15th day to the 60th day of ripening and significantly decreased on the 90th day of ripening. It was stated that adding of starter culture and 90 days ripening of *S. aureus* contaminated cheese had the lowest number of *S. aureus* and that there was no significant effect of saline salt concentrations on the number of lactic acid bacteria. However, with the maturation of the cheese, it was noted that the number of lactic acid bacteria was significantly increased and that the highest number was in the maturation period of 90 days. In a similar study [25], the effects of *Lactobacillus plantarum* BG33 on the development of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 were investigated on days 6, 18, 23, 39, 59, 80, and 90th days of ripening time and it has been reported that the effect of *L. plantarum* BG33 on *S. aureus* is insignificant ($p > 0.01$). Yücebay [26] studied the effects of probiotic lactic acid bacteria of *Lactobacillus brevis* (*L. brevis*) BG18 and *Pediococcus pentosaceus* (*P. pentosaceus*) BH105 strains on the development of *S. aureus* ATCC 6538 during white cheese production. According to the research, it was found that the antibacterial effect of *L. brevis* was started after 648 hours and it had a significant effect on the development of *S. aureus* ($p < 0.01$) until the end of storage and that *P.*

pentosaceus BH105 bacterium had a statistically insignificant ($p > 0.01$).

In another study [27], 9 groups (90 samples) of white cheese were tested for survival time of *S. aureus* during the 63 days ripening period. It was reported that the number of *S. aureus* isolated from fresh cheese samples during 7-14 days, which was the first slice of ripening, was high and there was a significant decrease in the number of *S. aureus* in the 42-63 day period. It was stated that *S. aureus*, which was suppressed by pasteurization in fresh cheese samples, could gain activity again and stayed alive until the 42th day of ripening. When *S. aureus* reaches high counts ($> 10^6$ cfu/g) in foodstuffs (cheese or whey), toxins are released. Cheese vats can carry a long term risk due to low acidity, because *S. aureus* can reach high enough levels to produce enterotoxin. The use of lactic acid bacteria (LAB) in cheese making can reduce the likelihood of toxin-infections that may arise from *S. aureus*. However, even with the use of contaminated starter cultures, it is known that *S. aureus* causes a small number of epidemics. The rapid pH drop caused by the using of active starter culture is a preventive factor for *S. aureus* reaching the number required for enterotoxin production [28]. Baran et al. [29] reported that the counts of *S. aureus* decreased ($p < 0.05$) in all of the cheese samples which were stored at two temperature (4 and 12 °C) during 90 day ripening period. The reduction in the *S. aureus* count was found 2.5 times lower in cheeses ripened at the higher temperature, but the temperature was determined that had no significant effect on *S. aureus* survival ($p > 0.05$). They also stated that SE could not be detected in the cheeses during ripening.

There are few studies on *S. aureus* viability in different cheeses other than white cheese produced in Turkey. In one of these studies, a study [30] on *S. aureus* viability was carried out during a 90 day ripening period in which Van Otlu cheese that 10^5 cfu/mL *S. aureus* was inoculated to raw milk. The number of *S. aureus* began to decrease after the 15th day and then decreased to 10^2 cfu/g on the 90th day of ripening. It was noted that the number of *S. aureus* that initially rose to 10^7 cfu/g and then decreased to lower levels. The effect of flavoring substances, storage conditions and storage time on the viability of *S. aureus* has been investigated in Sürk cheese, another regional cheese. Aroma enhancers have been reported to have no effect on the development of *S. aureus* whereas storage conditions and storage time have reduced the number of *S. aureus* [31]. In a study Ozer et al. [32] claimed that the effect of different salt concentrations from 12.5% to 17.5% on Urfa cheese had no effect on the viability of *Yersinia enterocolitica*, *Escherichia coli* O157: H7, *Shigella flexneri* and *Salmonella enteritidis* bacteria but *Bacillus cereus* and *S. aureus*, were affected by salt concentrations.

There are a number of studies on the presence and growth activities of *S. aureus* in various types of cheese produced in different countries of the world and they present the threats to public health of the probable presence of *S. aureus* in cheeses. Vernozy-rozand et al. [33] reported that the number of *S. aureus* significantly decreased in a study examining the presence of enterotoxigenic *S. aureus* inoculated at different concentrations (4, 5 and 6 log (cfu/mL)) to lactic cheese produced from raw goat milk and at the end of the 42-day maturation, *S. aureus* was completely absent in samples of cheeses, contrary to this result, they reported that the number of aerobic mesophilic microorganisms increased. In another study [34] the growth of *S. aureus* and enterotoxin production were observed in semi-hard cheese produced from raw cow milk. Coagulase positive staphylococci inoculated according to the study showed rapid growth during the first 6 hours. An increase of less than 0.5 log cfu/mL was reported between 6 and 24

hours. The maximum level reached on the 1st day in cheese was 2.82-6.84 log cfu/g. Researchers reported that pH in Saint-Nectair cheese should be 5.8 or less in the first 6 hours and 6.3 or less in Salers cheese to limit the growth of *S. aureus*.

In a study [35] of the effects of lactic starter inoculation, heating of clot and ripening temperature on the behavior of *S. aureus* in Manchego cheese, a reduction in *S. aureus* of 5.8 fold at the end of 60 days maturation in 1% *Streptococcus lactis* cheeses was noted. According to the same study, it was reported that *S. aureus* found in the cheese produced by applying 30 °C temperature to the coagulant was 4-5 times lower than the ones prepared by applying from 36 °C to 40. It was emphasized that cheese ripened at 10 and 20 °C had 10 and 100 times less count of *S. aureus* than cheese ripened at 5 °C, respectively. Tuckey et al. [34] reported that microorganisms were concentrated in the coagulant and the amount of microorganisms increased until salted, in a study initially investigating the viability and growth of 1×10^5 *S. aureus* in Cheddar, Colby, Swedish type, Limburger, and Cottage type cheeses. It has also been reported that there has been another increase during the first 21 days of ripening after the clot was released. It was emphasized that the amount of *S. aureus* was continuously decreasing during ripening but never zero.

Meyrand et al. [36] observed for 41 days in a study conducted on the possible presence of *S. aureus* and staphylococcal enterotoxin A in camembert type cheese produced from raw milk. It has been reported that in cheese with a starting amount of *S. aureus* of more than 10^3 cfu/g, the amount at the 22nd hour shows an approximate 1 log reduction relative to the amount at the end of the 42 day ripening period. Staphylococcal enterotoxin A levels ranged from 1 to 3.2 ng g⁻¹ in the initial amounts of inoculum between 10^3 - 10^6 cfu/g, whereas it was not detected in the level of 10^2 cfu/g on cheese.

Hasalliu et al. [37] found that *S. aureus* in 72 of the samples in a study of *S. aureus* prevalence in 176 cheese samples kept in different conditions in Albania. Of these samples, 48 were reported that microbiological loading ranging from 10^2 - 10^4 log cfu/g was maintained at a temperature above 10 °C and 24 samples were stored below 10 °C, ranging from 10^2 - 10^3 log cfu/g. They found that the levels they found were less than the critical limit of 10^5 cfu/mL for toxin production, but the risk of enterotoxin formation in cheeses kept at temperatures above 10 °C. Ahmed et al. [38] reported that the viability of *S. aureus* during the production of Domiati cheese decreased with the decrease in pH.

Hamama et al. [39] have examined the viability of *S. aureus* in Iben, a traditional Moroccan cheese producing by adding *Lactococcus lactis* (*Lc. Lactis*), which produces nisin. *S. aureus* strains producing enterotoxin C at levels of 10^3 and 10^5 cfu/mL were inoculated and it was reported that despite the rapid decrease in the amount of *S. aureus* in cheeses producing with *Lc. lactis*, they have maintained their vitality for a long period in the cheeses where nisin-producing bacteria were not found. Enterotoxin C was detected in cheese with high initial *S. aureus* concentration (10^5 cfu/mL) for 3 days. Santos and Genigeorgis [40] reported that *S. aureus* at 10^5 cfu/mL in raw or pasteurized supernatant resulted in enterotoxin production in Minas cheese produced using starter or without starter. Delbes et al. [41] studied the viability and enterotoxin production of *S. aureus* in three types of cheese (Saint-Nectaire, Registered Saint-Nectaire and Registered Salers cheese). It was reported that *S. aureus* showed a rapid improvement in all types of cheeses during the first 6 hours, an increase of 0.5 log cfu/mL between 6 and 24 hours. Enterotoxins were detected only on the first day in two Salers cheeses when the

number of *S. aureus* was 5.55 log cfu/g and 5.06 log cfu/g, respectively. For this reason it was reported that the pH value is due to the high value of the first 6 hours.

1.3. Epidemiology of *S. aureus* in cheese

Foodborne staphylococcal intoxications are one of the most common causes of foodborne bacterial diseases in many countries. Dairy products carry a suitable substrate quality for the development of *S. aureus* due to high content of nutritional component. The main reasons for such products to cause foodborne illness are:

- the presence of coagulase positive staphylococci in the raw milk;
- direct contamination in the production process;
- cross-contamination after production.

The first epidemic report of foodborne outbreaks from staphylococci was made in 1884 by Vaughan and Sternberg in Michigan (USA) [42-44]. It has been reported that this food poisoning case was accompanied by staphylococci contaminating cheese. The authors commented on this case that "It seems not improbable that the poisonous principle is a ptomaine developed in the cheese as a result of the vital activity of the above-mentioned *Micrococcus* or some other microorganisms which had preceded it, and had perhaps been killed by its own poisonous products". With this phenomenon, the first 37 foodborne staphylococcal poisoning cases were identified and reported to be an important reference source in subsequent years [45]. Cheese-borne staphylococcal food poisonings have been reported in these cases and various cases have been reported in different countries around the world. In Brazil, 50 people were reported ill with the consumption of Minas cheese in the first of two cases of food poisoning involving 378 individuals. Symptoms of food poisoning occurred within two hours with the consumption of cheese. In the second poisoning case, in which 328 individuals were affected, clinical manifestations followed diarrhea and vomiting following consumption of raw milk. Analysis of unpasteurized milk and cheese samples revealed that *S. aureus* was detected in amounts ranging from 2.4×10^3 to 2.0×10^8 cfu/g and that it produced SEA, SEB, and SEC toxins. It was suggested that the source of specific enterotoxins in the two cases showed that the source was food workers in the first case and the second case was bovine mastitis [46]. In 2009, Ostyn et al. [47] reported six outbreaks of *S. aureus* in France, consisting of 23 cases with gastrointestinal symptoms between October 29 and November 14. They had observed nausea, vomiting, abdominal cramps and diarrhea following cheese consumption in 23 person of 26. Enterotoxin type E was detected in microbiological and molecular studies on consumed cheeses and this was the first outbreak of staphylococcal enterotoxin type E in France. It has been reported that 359 staphylococcal food poisoning cases have been detected in the UK Food Hygiene Laboratories between 1969-1990 [48]. And also, the number of *S. aureus* in the food samples were 3.0×10^7 log cfu/g on average. The presence of staphylococcal enterotoxin of 38 were reported in two cases of cheese poisoning, although the live *S. aureus* bacteria could not be detected in the samples.

Yücel and Anıl [49] have determined the frequency of coagulase-positive staphylococci (CPS), coagulase negative staphylococci (CNS) and the antimicrobial resistance of these strains in raw milk and cheese samples obtained from various companies and dairy in Ankara. Of the raw milk and cheese samples that were examined, 236 were CPS, 94 were CNS and 330 staphylococci were isolated in total. Among

the CPS strains, *S. aureus* was the second most common strains in raw milk and cheese samples with 35.0% rate. In, another study Gökmen et al. [50] reported that 40 (26.66%) samples of about 150 different cheese types sold in Istanbul were positive for *S. aureus*. Enterotoxin was found in 25 of the collected samples, also. They identified the staphylococcus species in a total of 640 samples taking from raw milk, pasteurized milk, feta cheese, personnel and other equipment in four companies in Konya, Turkey. They reported that *S. aureus* and *S. intermedius* were the predominant species of staphylococcus isolates in which coagulase positive isolates 144 were coagulase positive and 181 were coagulase negative. They also stated that they found staphylococcal enterotoxin levels below detectable levels in all milk and cheese samples. It has been reported that the results obtained indicate a lack of sanitation in the production of white cheese and a risk in public health. In another study, Sancak et al. [51] investigated the presence of enterotoxigenic *S. aureus* strains and the presence of enterotoxin in Van herby cheeses. A total of 50 samples of herby cheese were analyzed and *S. aureus* was reported to be detected at 8.4×10^1 to 5.2×10^4 cfu/g in only 7 (14%) of the samples. Of the isolated 7 (14%) *S. aureus* isolate, 3 (42.8%) were found to have enterotoxin C but no toxin was found in any sample. According to the results obtained, they found that although the enterotoxin could not be detected in the examined herby cheese samples, 14% of the samples had *S. aureus* and 42.8% of these isolates were enterotoxigenic, suggesting that these cheeses could constitute a potential risk for food poisoning.

1.4. Protection and Prevention against *S. aureus*.

Although food workers are the main source of food contamination in food poisoning cases, environmental and environmental surfaces may be a source of contamination with *S. aureus*. It is known that consumption of enterotoxins by some species of *S. aureus* has been known to cause food poisoning in humans due to insufficient heat treatment (60 °C, 140 °F, or above) or insufficient cooling (7.2 °C, 45 °F or below) [52, 53]. The staphylococci are ubiquitous and therefore can not be eliminated in environment. Total destruction or a significant decrease in the number of bacteria during the development, harvesting, processing, packaging and storage of food is the overall goal. Some of the same methods used to control organisms on the foods are used separately or in combination to protect foods. Staphylococci; when exposed to lethal doses of heating, cooling, drying, radiation or chemical treatments, they can be completely destroyed or damaged at sublethal doses [54]. Although these organisms are ideal to be completely destroyed, sublethal damage can allow organisms to regenerate and multiply under favorable conditions. The basic measures to protect cheese from contamination by *S. aureus* can be summarized as follows:

- Storing raw foodstuffs in freezing,
- Preventing cross-contamination between raw and baked goods,
- Refrigerated and stored baked products should be kept below 7 °C,
- Careful washing of hands and contact surfaces before food preparation,
- Washing and cleaning kitchen utensils with a solution of hot detergent after contact with raw foodstuffs,
- Realistic control for the dissemination and effectiveness of HACCP implementations,
- Sampling specialist from environmental sources at regular intervals,

- Compliance with the duration and dosage of disinfectants,
- Performing porter examination on food workers routinely,

2. Conclusion

It can be seen that a standard generalization about the viability of *S. aureus* in cheese species cannot be made in the obtained findings. Factors such as pH, temperature and starter culture activity have been identified as important factors affecting the viability of *S. aureus* in cheese and toxin production. Despite being a reliable nutrient, the enterotoxin production potential of *S. aureus* to survive in low-water activities has led to the cheese-risky class of products. In countries where the national surveillance system is not sufficiently developed, the degree of danger associated with this situation is not clearly known. Therefore, it is thought that further studies on the presence, viability and conditions affecting the production of enterotoxin of *S. aureus* in different types of cheese are required.

References

- [1] Mäkinen O.E., Wanhalinna V., Zannini E., Arendt E.K., Foods for special dietary needs: Non-dairy plant-based milk substitutes and fermented dairy-type products, *Crit Rev Food Sci Nutr*, 56 (3), 339-349, 2016.
- [2] Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., McSweeney P.L., Overview of cheese manufacture, *Fundamentals of cheese science*, Springer, 11-25, 2017.
- [3] Szabolcs E., Evaluating the benefits and risks of organic raw milk cheese. Challenges in the production of organic cheeses mad from raw milk. Department of Food Science (Master Thesis), Denmark, 2014.
- [4] Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., McSweeney P.L., Microbiology of cheese ripening, *Fundamentals of Cheese Science*, Springer, USA, 333-390, 2017.
- [5] Arqués J.L., Rodríguez E., Langa S., Landete J.M., Medina M., Antimicrobial activity of lactic acid bacteria in dairy products and gut: effect on pathogens, *BioMed Res Int*, 2015, 1-9, 2015.
- [6] Landgraf M., Destro M.T., Foodborne Infections and Intoxications: Chapter 28. Staphylococcal Food Poisoning, Elsevier Inc. Chapters, USA, 2013.
- [7] Tong S.Y., Davis J.S., Eichenberger E., Holland T.L., Fowler V.G., Staphylococcus aureus infections: epidemiology, pathophysiology, clinical manifestations, and management, *Clin Microbiol Rev*, 28 (3), 603-661, 2015.
- [8] Carfora V., Caprioli A., Marri N., Sagrati D., Boselli C., Giacinti G., Giangolini G., Sorbara L., Dottarelli S., Battisti A., Enterotoxin genes, enterotoxin production, and methicillin resistance in *Staphylococcus aureus* isolated from milk and dairy products in Central Italy, *Int Dairy J*, 42, 12-15, 2015.
- [9] da Silva S.d.S.P., Cidral T.A., Soares M.J.d.S., de Melo M.C.N., Enterotoxin-encoding genes in *Staphylococcus* spp. from food handlers in a university restaurant, *Foodborne Pathog Dis*, 12 (11), 921-925, 2015.
- [10] Jöhler S., Tichaczek-Dischinger P.S., Rau J., Sihto H.-M., Lehner A., Adam M., Stephan R., Outbreak of Staphylococcal food poisoning due to SEA-producing *Staphylococcus aureus*, *Foodborne Pathog Dis*, 10 (9), 777-781, 2013.
- [11] Paulin S., Horn B., Hudson J.A., Factors influencing staphylococcal enterotoxin production in dairy products, Ministry for primary industries, 2012.
- [12] Masoud W., Vogensen F.K., Lillevang S., Al-Soud W.A., Sørensen S.J., Jakobsen M., The fate of indigenous microbiota, starter cultures, *Escherichia coli*, *Listeria innocua* and *Staphylococcus aureus* in Danish raw milk and cheeses determined by pyrosequencing and quantitative real time (qRT)-PCR, *Int J Food Microbiol*, 153 (1), 192-202, 2012.
- [13] TFC, Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Tebliği, Resmi Gazete, Ankara, 2011.
- [14] Shupi R.A., Effect of Exposure Time, Cell Concentration and Culture Age on the Microbial Adhesion of *Staphylococcus Aureus* and *Saccharomyces Cerevisiae* on the Glass Surface, Universiti Malaysia Pahang Faculty of Chemical Engineering & Natural Resources (Master Thesis), Malaysia, 2014.
- [15] Halsey C.R., Lei S., Wax J.K., Lehman M.K., Nuxoll A.S., Steinke L., Sadykov M., Powers R., Fey P.D., Amino Acid Catabolism in *Staphylococcus aureus* and the Function of Carbon Catabolite Repression, *mBio*, 8 (1), e01434-01416, 2017.
- [16] Doyle M.P., Buchanan R.L., Food microbiology: fundamentals and frontiers, American Society for Microbiology Press, USA, 2012.
- [17] Podkowik M., Park J., Seo K., Bystron J., Bania J., Enterotoxigenic potential of coagulase-negative staphylococci, *Int J Food Microbiol*, 163 (1), 34-40, 2013.
- [18] Becker K., Heilmann C., Peters G., Coagulase-negative staphylococci, *Clin Microbiol Rev*, 27 (4), 870-926, 2014.
- [19] Tong S.Y.C., Schaumburg F., Ellington M.J., Corander J., Pichon B., Leendertz F., Bentley S.D., Parkhill J., Holt D.C., Peters G., Giffard P.M., Novel staphylococcal species that form part of a *Staphylococcus aureus*-related complex: the non-pigmented *Staphylococcus argenteus* sp. nov. and the non-human primate-associated *Staphylococcus schweitzeri* sp. nov, *Int J Syst Evol Microbiol*, 65 (Pt 1), 15-22, 2015.
- [20] Kadariya J., Smith T.C., Thapaliya D., *Staphylococcus aureus* and Staphylococcal Food-Borne Disease: An Ongoing Challenge in Public Health, *BioMed Res Int*, 2014:827965 827-965, 2014.
- [21] Part A., A Risk Profile of Dairy Products in Australia, 2006.
- [22] Küçükçetin A. M.S., Food Poisonings by Cheese Contaminated with *Staphylococcus aureus*, *The Food*, 33 (3), 129-135, 2008.
- [23] Ünlütürk A., Üçüncü M., Turantaş F., Öztürk G.F., Survival of *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in Turkish white cheese., *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 16 (1-2), 3-7, 1994.
- [24] Selçuk N., Beyaz Peynir Üretiminde Starter Kültür İlavésinin, Değişik Salamura Konsantrasyonlarının ve Olgunlaşma Sürelerinin *Staphylococcus aureus*'un Çoğalmasına Etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), Erzurum, 1991.
- [25] Çolaklar M., *Lactobacillus plantarum*un Beyaz Peynirlerde *Staphylococcus aureus* Gelişimi Üzerine Etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), Ankara, 2012.
- [26] Yücebey M., *Pediococcus pentosaceus* ve *Lactobacillus brevis*in Beyaz Peynirlerde *Staphylococcus aureus* Gelişimi Üzerine Etkisi. Fen

- Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans tezi), Ankara, 2012.
- [27] Tunç K., Hoş A., Investigation of Survival of *Staphylococcus aureus* During Maturing of White Cheese, Turkish Journal of Science & Technology, 7 (1), 55-60, 2012.
- [28] Muehlhoff E., Bennett A., McMahon D., Milk and dairy products in human nutrition, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2013.
- [29] Baran A., Erdoğan A., Atasever M., Effects of storage temperatures on survival and enterotoxin production of *Staphylococcus aureus* in Turkish white pickled cheese, Malaysian Journal of Microbiology, In press 2017.
- [30] Akkaya L., Sancak Y.C., Growth abilities and enterotoxin production of *Staphylococcus aureus* strains in herby cheese, Bull Vet Inst Pulawy, 51 (3), 401, 2007.
- [31] Masatcıoğlu T.M., Avcı Y.K., Effects of flavorings, storage conditions, and storage time on survival of *Staphylococcus aureus* in Sürk cheese, Journal of food protection, 68 (7), 1487-1491, 2005.
- [32] Ozer B.H., Uraz G., Beyzi-Yılmaz E., Ferit Atasoy A., The effects of brine concentration and scalding on survival of some pathogens in urfa cheese: a traditional white-brined turkish cheese, Int J Food Sci Technol, 39 (7), 727-735, 2004.
- [33] Vernozy-rozand C., Meyrand A., Mazuy C., Delignette-muller M.-L., Jaubert G., Perrin G., Lapeyre C., Richard Y., Behaviour and enterotoxin production by *Staphylococcus aureus* during the manufacture and ripening of raw goats' milk lactic cheeses, J Dairy Res, 65 (2), 273-281, 1998.
- [34] Tuckey S., Stiles M., Ordal Z.J., Witter L., Relation of Cheese-Making Operations to Survival and Growth of *Staphylococcus aureus* in Different Varieties of Cheese, J Dairy Sci, 47 (6), 604-611, 1964.
- [35] Gaya P., Medina M., Bautista L., Nuñez M., Influence of lactic starter inoculation, curd heating and ripening temperature on *Staphylococcus aureus* behaviour in Manchego cheese, Int J Food Microbiol, 6 (3), 249-257, 1988.
- [36] Meyrand A., Boutrand-Loei S., Ray-Gueniot S., Mazuy C., Gaspard C., Jaubert G., Perrin G., Lapeyre C., Vernozy-Rozand C., Growth and enterotoxin production of *Staphylococcus aureus* during the manufacture and ripening of Camembert-type cheeses from raw goats' milk, J Appl Microbiol, 85 (3), 537-544, 1998.
- [37] Hasalliu R., Beli E., Terpollari J., The influence of storage temperature of cheese on the incidence of *Staphylococcus aureus* in some markets in Albania, Res J Agric & Biol Sci, 41 (2), 270-273, 2009.
- [38] Ahmed A.a., Moustafa M.K., Marth E.H., Growth and survival of *Staphylococcus aureus* in Egyptian Domiati cheese, J Food Prot, 46 (5), 412-415, 1983.
- [39] Hamama A., El Hankouri N., El Ayadi M., Fate of enterotoxigenic *Staphylococcus aureus* in the presence of nisin-producing *Lactococcus lactis* strain during manufacture of Jben, a Moroccan traditional fresh cheese, Int Dairy J, 12 (11), 933-938, 2002.
- [40] Santos E.c.d., Genigeorgis C., Survival and growth of *Staphylococcus aureus* in commercially manufactured Brazilian Minas cheese, J Food Prot, 44 (3), 177-184, 1981.
- [41] Delbes C., Alomar J., Chougui N., Martin J.-F., Montel M.-C., *Staphylococcus aureus* growth and enterotoxin production during the manufacture of uncooked, semihard cheese from cows' raw milk, J Food Prot, 69 (9), 2161-2167, 2006.
- [42] Spanu V., Spanu C., Viridis S., Cossu F., Scarano C., De Santis E.P.L., Virulence factors and genetic variability of *Staphylococcus aureus* strains isolated from raw sheep's milk cheese, International J Food Microbiol, 153 (1), 53-57, 2012.
- [43] Nunes R.S.C., de Souza C.P., Pereira K.S., Del Aguila E.M., Paschoalin V.M.F., Identification and molecular phylogeny of coagulase-negative staphylococci isolates from Minas Frescal cheese in southeastern Brazil: Superantigenic toxin production and antibiotic resistance, J Dairy Sci, 99 (4), 2641-2653, 2016.
- [44] Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., McSweeney P.L., Bacteriology of cheese milk, Fundamentals of Cheese Science, Springer, USA, 105-120, 2017.
- [45] Bergdoll M.S., Staphylococcal intoxications, Foodborne infections and intoxications, 2, 443-494, 1979.
- [46] Simeão do Carmo L., Dias R.S., Linardi V.R., José de Sena M., Aparecida dos Santos D., Eduardo de Faria M., Pena E.C., Jett M., Heneine L.G., Food poisoning due to enterotoxigenic strains of *Staphylococcus* present in Minas cheese and raw milk in Brazil, Food Microbiology, 19 (1), 9-14, 2002.
- [47] Ostyn A., De Buyser M., Guillier F., Groult J., Felix B., Salah S., Delmas G., Hennekinne J., First evidence of a food poisoning outbreak due to staphylococcal enterotoxin type E, France, 2009, Euro Surveill, 15 (13), 1-4, 2010.
- [48] Le Loir Y., Baron F., Gautier M., *Staphylococcus aureus* and food poisoning, Genet Mol Res, 2 (1), 63-76, 2003.
- [49] Yücel N., Anıl Y., Identification and Antimicrobial Susceptibility of *Staphylococcus aureus* and Coagulase Negative Staphylococci Isolated from Raw Milk and Cheese Samples, Turk Hij Den Biyol Derg, 68 (2), 73-78, 2011.
- [50] Gökmen M., Gürbüz Ü., Torlak E., İnal M., Identification of *Staphylococcus* spp. isolated in different production stages of white cheese and detection of enterotoxin, Kocatepe Veterinary Journal, 6 (2), 7-11, 2013.
- [51] Sancak Y., Alisarli M., Akkaya L., Otlu peynirlerde enterotoksijenik *Staphylococcus aureus* suşları ve enterotoksin varlığı üzerine bir araştırma, YYU Sağlık Bil. Derg, 9 (1), 218-225, 2006.
- [52] Bhatia A., Zahoor S., *Staphylococcus aureus* enterotoxins: a review, J Clin Diag Res, 3 (1), 188-197, 2007.
- [53] Kadariya J., Smith T.C., Thapaliya D., *Staphylococcus aureus* and Staphylococcal Food-Borne Disease: An Ongoing Challenge in Public Health, BioMed Research International, 2014:827965, 827-865, 2014.
- [54] Labbé R.G., García S., Guide to foodborne pathogens, John Wiley & Sons, USA, 2013.